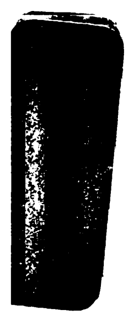
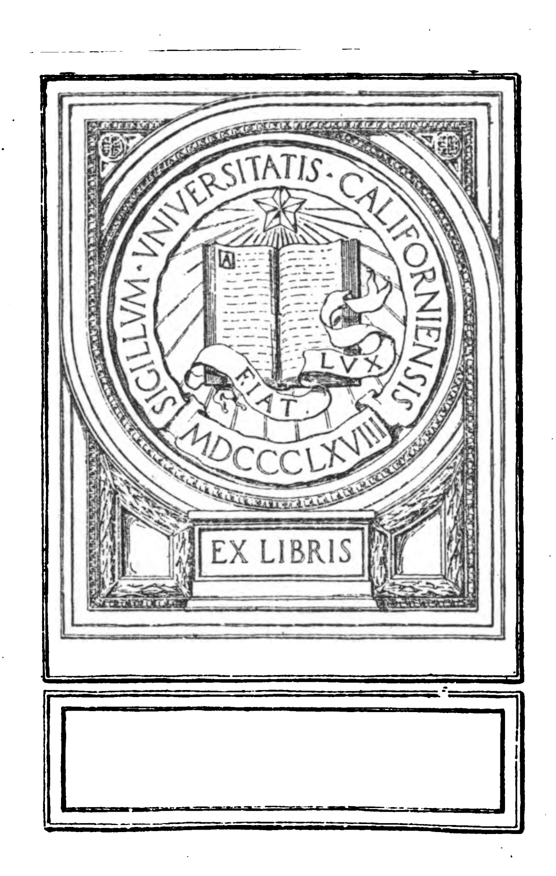
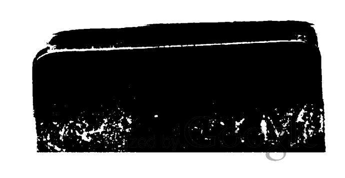

UC-NRLF
B 4 039 341




SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL



VIERUNDZWANZIGSTER BAND
ERSTES HEFT
MIT 11 TEXTFIGUREN
(AUSGEGEBEN AM 15. MAI 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES., BRAUNSCHWEIG UND JULIUS SPRINGER BERLIN

1924

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint in zwanglosen Heften, deren sechs zu einem Bande vereinigt werden.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24 zu beziehen. Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft haben Anspruch auf einen Vorzugspreis bei unmittelbarem Bezuge vom Verlage.

Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

24. Band. **1. Heft.**

Inhalt.

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

VIERUNDZWANZIGSTER BAND

Mit 118 Textfiguren

(Ausgegeben Mai — Juni 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG UND JULIUS SPRINGER BERLIN

1924



Inhalt.

Die Methode von H. F. Weber zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Salzlösungen.

Von **Friedrich Hoeltzenbein** in Münster i. W.

(Eingegangen am 20. März 1924).

Es wird nachgewiesen, daß die Methode von H. F. Weber wegen der stets auftretenden Polarisation ganz unzuverlässige Werte liefert und daher nicht brauchbar ist.

Einleitung. Im Jahre 1879 hat H. F. Weber[1]) eine Methode zur Prüfung des Fickschen Diffusionsgesetzes[2]) ausgearbeitet, die es ermöglichen sollte, den Diffusionskoeffizienten von Salzlösungen „innerhalb eines beliebigen Bruchteiles einer Stunde" zu ermitteln. Bei dieser Methode wird die Bestimmung der Konzentration einer Salzlösung auf die Messung einer elektromotorischen Kraft zurückgeführt. Tauchen nämlich zwei umkehrbare Elektroden in zwei kommunizierende, verschieden konzentrierte Lösungen desselben Salzes, so tritt zwischen den beiden Elektroden eine Potentialdifferenz auf, die von der Konzentrationsdifferenz der beiden Salzlösungen abhängig ist. Findet nun zwischen beiden Lösungen der Diffusionsvorgang statt, so wird mit Verminderung der Konzentrationsdifferenz auch eine Abnahme der elektromotorischen Kraft eintreten. An dieser Abnahme läßt sich dann der ganze Verlauf der Diffusion verfolgen.

Zur Prüfung der Theorie bringt Weber auf die Bodenfläche eines etwa 12 cm weiten Glastroges eine runde amalgamierte Zinkplatte, die auf drei gleich hohen Hartgummiklötzchen im Abstande von etwa 0,52 cm eine zweite der Bodenplatte gleiche amalgamierte Zinkplatte trägt. An beide Platten sind Kupferdrähte angelötet. In das Gefäß wird eine Zinksulfatlösung gefüllt. Verbindet man dann die untere Platte mit dem positiven, die obere mit dem negativen Pol eines galvanischen Elementes, so wird die Lösung durch die Wanderung der Ionen an der Anode konzentrierter und an der Kathode verdünnter. Es wird sich zwischen beiden Platten ein Diffusionsstrom ausbilden, der die Konzentrationsdifferenz wieder auszugleichen sucht. Schaltet man nach dem Öffnen des primären „Ladungsstromes" in den Stromkreis der Diffusionszelle ein ballistisches Galvanometer, so läßt sich an diesem die Abnahme der elektro-

[1]) Wied. Ann. **7**, 536, 1879.
[2]) Pogg. Ann. **94**, 59, 1855.



motorischen Kraft der Platten und somit der ganze Verlauf der Diffusion beobachten. Aus dem zeitlichen Gang des Stromfalles berechnet Weber die Diffusionskonstante mit Hilfe der Beziehung:

$$s = C e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t}.$$

In dieser Formel bedeutet s den Galvanometerausschlag, C eine Konstante, e die Basis des natürlichen Logarithmus, L den Abstand der beiden Metallplatten, k den Diffusionskoeffizienten und t die Zeit, die seit Unterbrechung des Ladungsstromes verflossen ist. Hieraus ergibt sich der Diffusionskoeffizient k:

$$k = \frac{L^2 \ln \frac{s}{s'}}{\pi^2 (t' - t)},$$

wenn s und s' die Galvanometerablesungen zu den Zeiten t und t' sind. Voraussetzung für diese Berechnung ist, daß die Beobachtung hinreichend lange Zeit nach dem Öffnen des Ladungsstromes beginnt, da der genaue Ausdruck für s eine unendliche Reihe ist, deren zweites Glied mit dem Ausdruck $\frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t}$, also mit der Zeit schnell abnimmt.

Die Apparatur von Weber hat später durch W. Seitz[1]) eine kleine Änderung erfahren. Seitz benutzt als Diffusionsgefäß keinen Glastrog, sondern macht zum Boden seines Gefäßes eine runde Metallplatte von etwa 6,5 cm Durchmesser, auf die er einen Glasring von 0,5 bis 0,6 cm Höhe und einem inneren Durchmesser von etwa 5 cm aufkittet. Darin wird die zu untersuchende Lösung gefüllt, und die ganze Zelle mit einer zweiten der ersten gleichen Metallplatte so verschlossen, daß das Gefäß vollkommen luftfrei ist. An die Metallplatten sind wie bei Weber Kupferdrähte zum Hindurchschicken des primären Ladungsstromes und zur Untersuchung des sekundär sich ausbildenden Konzentrationsstromes angelötet.

Während Weber fand, daß die Platten nach der Zusammensetzung der Diffusionszelle keine Potentialdifferenz zeigten, wenn zwischen ihnen keine Temperaturunterschiede vorhanden waren, zeigten sich bei den Seitzschen Versuchen dagegen trotz sorgfältigster Reinigung und Vorbereitung der Platten im Diffusionsgefäß stets elektromotorische Kräfte, die wahrscheinlich in der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit der Platten ihren Grund hatten, und die durch das Hindurchfließen des Ladungsstromes und auch

1) Wied. Ann. **64**, 759, 1898.

durch andere unübersehbare Umstände Änderungen erfahren konnten. Diese sogenannten „störenden Anfangspolarisationen" überlagerten den Diffusionsstrom, und so ergaben die aus den Galvanometerausschlägen berechneten Diffusionskoeffizienten durchaus keine Konstanz, sondern zeigten bei allen Versuchen eine dauernde Abnahme.

Um nun diese störende Polarisation aus der Beobachtung zu entfernen, korrigiert Seitz sämtliche Ablesungen am Galvanometer mit einem Korrektionsglied φ, das er aus je vier Ablesungen innerhalb einer Stunde berechnet unter der Annahme, daß während dieser Zeit die Anfangspolarisation denselben Wert beibehält. Sind s_1 und s_2, ferner s_1' und s_2' vier Ablesungen, von denen die ersten beiden sowohl als auch die letzten beiden gleiche Zeit, also etwa eine halbe Stunde auseinanderliegen und hat die Anfangspolarisation für die Zeit, in der die vier Ablesungen liegen, also bei der Seitzschen Annahme für die Zeit einer Stunde, denselben Wert, so ist, falls die aus der Fickschen Theorie abgeleitete Formel für s richtig ist:

$$\frac{s_1 - \varphi}{s_2 - \varphi} = \frac{s_1' - \varphi}{s_2' - \varphi},$$

also:

$$\varphi = \frac{s_1 s_2' - s_1' s_2}{(s_1 - s_2) - (s_1' - s_2')}.$$

Dieses Korrektionsglied berechnet Seitz für möglichst viele Beobachtungen einer Versuchsreihe. Schon sehr kleine Beobachtungsfehler bedingen eine sehr starke Schwankung des Korrektionsgliedes, welche insbesondere durch die doppelte Differenz im Nenner hervorgerufen wird. Deshalb nimmt Seitz aus allen gefundenen Korrektionsgliedern das arithmetische Mittel, subtrahiert dieses von allen Galvanometerablesungen und berechnet nun mit Hilfe der korrigierten Beobachtung den Diffusionskoeffizienten.

Nur von einigen Salzlösungen vermochte Seitz nach dieser Methode den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, so von Zinksulfat, Zinkformiat und Cadmiumsulfat, bei anderen dagegen waren die Versuche wegen der auftretenden Polarisationsstörungen und Änderungen innerhalb der Lösung, wie Gasentwicklung, Kristallabsonderung an den Metallplatten (wie bei Silber) und anderer Umstände undurchführbar.

Die Versuche von Seitz sind in allen Beobachtungsreihen genau auf dieselbe Art und Weise angestellt. Stets wird der primäre Strom 2 Stunden durch die Diffusionszelle hindurchgeschickt und die Beobachtung — wenigstens bei den angegebenen Versuchen — nur 1 bis 2 Stunden, selten etwas länger durchgeführt. Auch scheint die

Beobachtung stets gleich lange nach der Öffnung des Ladungsstromes eingesetzt zu haben.

Auf Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt habe ich die Methode von Weber einer eingehenden Prüfung unterworfen. Mein Ziel war, sie womöglich so zu modifizieren, daß sie brauchbare Werte lieferte. Zu dem Zweck wurde die Ladungszeit variiert, die Beobachtungsdauer bei den Versuchen auf 4 bis 6 Stunden ausgedehnt, die Konzentration verändert und das Korrektionsglied auf verschiedene Weise berechnet.

Versuche und Beobachtungsresultate. Die Apparate und die Versuchsanordnung waren im wesentlichen wie bei Weber und Seitz, so daß sich eine Beschreibung erübrigt. Die Versuche wurden im Keller ausgeführt. Die Temperatur war im Thermostaten tagelang fast konstant. Die Zinkplatten, zwischen denen die Diffusion vor sich ging, wurden mit reinstem Quecksilber oder Quecksilberchlorid amalgamiert. Nach Zusammensetzung der Zelle war stets, wie schon Seitz im Gegensatz zu Weber gefunden, eine Potentialdifferenz zwischen den Platten vorhanden. Durch Kurzschluß während mehrerer Stunden ließ sie sich beseitigen. Bei den vielen hierher gehörenden Beobachtungsreihen, die in bezug auf Konzentration, Dauer des Auskochens der Lösung, Methode des Amalgamierens usw. auf das mannigfaltigste variiert wurden, ergab sich das Folgende:

1. Zwischen den beiden Metallplatten besteht von vornherein eine Potentialdifferenz, die im Laufe der Zeit langsam abnimmt. Die Abnahme kann durch Kurzschluß der Platten beschleunigt werden.

2. Die Polarisation der Zinkplatten ist geringer als die der Kupferplatten. Bei letzteren läßt sich die Anfangspolarisation nur schwer herabsetzen.

Die Versuche bestätigen somit das Ergebnis von Seitz und stehen im Gegensatze zu denen von Weber.

Nachdem die Anfangspolarisation durch Kurzschluß ausgeglichen war, wurde mit Hilfe eines Edison-Akkumulators ein Strom von geeigneter Stärke durch die Lösung geschickt. Bei größeren Stromdichten schlug sich schwammiges Zink an der Kathode nieder, das die Beobachtungen völlig unbrauchbar machte. Die Dauer des primären Stromes variierte ich zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Darauf wurde der Strom unterbrochen. Nach $1^1/_2$, 2 oder 3 Stunden begann dann die Beobachtung des Konzentrationsstromes mit einem ballistischen Galvanometer. Die Beobachtung führte ich stets 4 bis 6 Stunden durch, indem ich von 10 Minuten zu 10 Minuten eine Ab-

lesung machte. Berechnete ich nun den Diffusionskoeffizienten nach der Formel:

$$k = \frac{L^2 \ln \frac{s}{s'}}{\pi^2 (t' - t)},$$

wo s und s' die Ausschläge zu Beginn und am Schluß einer halben Stunde, $t' - t$ eine halbe Stunde bedeuten, so fand ich wie Seitz eine stetige Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Ich nahm daher wie Seitz an, daß dieses, wenigstens bei Annahme des Fickschen Gesetzes unzulässige Resultat, in der störenden Anfangspolarisation seinen Grund habe und berechnete in derselben Weise, wie es Seitz getan, aus je vier Beobachtungen, von denen je zwei eine halbe Stunde auseinanderlagen und die erste am Anfang, die letzte am Schluß einer Stunde lag, ein Korrektionsglied nach der Formel:

$$\varphi = \frac{s_1 s_2' - s_2 s_1'}{(s_1 - s_2) - (s_1' - s_2')},$$

indem ich annahm, daß für diesen Zeitabschnitt die Anfangspolarisation ungefähr konstant blieb. Es zeigte sich nun, daß die auf diese Weise berechneten Korrektionsglieder derart schwankten, daß sie für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten durchaus unbrauchbar waren, und zwar besonders im letzten Teil einer Beobachtungsreihe, in welchem die Differenzen zweier aufeinanderfolgender Ausschläge immer mehr abnehmen. So kam es bei sehr kleinen Beobachtungsfehlern leicht vor, daß der Nenner negativ wurde, oder die beiden im Nenner stehenden Differenzen $(s_1 - s_2)$ und $(s_1' - s_2')$ gleich waren, so daß das Korrektionsglied völlig unbrauchbar war. Bei den Versuchen von Seitz treten diese Schwankungen nicht in dem Maße auf wie bei meinen. Es rührt das daher, daß er nur die Beobachtungen der ersten zwei Stunden berücksichtigt, während ich die Beobachtungen auf sechs Stunden und mehr ausdehnte.

Ich suchte diese Schwierigkeit auf folgende Weise zu umgehen: Da die Galvanometerausschläge nach dem von Weber entwickelten Gesetz mit der Zeit logarithmisch abnehmen, so muß auch die Differenz zweier aufeinanderfolgender Ausschläge immer kleiner werden. Ich trug daher diese Differenzen zweier aufeinanderfolgender Beobachtungen in zehnfacher Vergrößerung in gleichen Abständen als Ordinaten in Koordinatenpapier ein und zeichnete aus den erhaltenen Punkten eine Ausgleichskurve. Mit den nun aus der Kurve abgelesenen Differenzen korrigierte ich die beobachteten Galvanometerausschläge. Auch jetzt zeigten die berechneten Korrektionsglieder φ noch starke Schwankungen, doch ist immerhin eine gewisse Regel-

mäßigkeit zu erkennen. Auch konnte ich nun die Kurventeile mit schwacher Abnahme, die am Schluß einer jeden Beobachtungsreihe und bei Versuchen mit kurzer Ladungsdauer auftreten, zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten benutzen. Ich berechnete daher wie Seitz möglichst viele Korrektionsglieder φ, nahm aus allen das arithmetische Mittel und zog dieses von den Ausschlägen ab. Dann bestimmte ich aus je zwei Beobachtungen, die eine halbe Stunde auseinander lagen, den Diffusionskoeffizienten. Wie sehr die nach diesem Verfahren berechneten Werte des Korrektionsgliedes innerhalb einer Reihe schwanken und wie verschieden die mit Hilfe des Korrektionsgliedes verbesserten Werte des Diffusionskoeffizienten ausfallen, wenn man längere Zeit beobachtet, geht aus folgender Beobachtungsreihe hervor, die ich willkürlich wähle: Z bedeutet die Zeit, t die Temperatur und s die korrigierten Galvanometerausschläge:

Tabelle 1.

Lösung: $\frac{31{,}2\,\text{g}\,(ZnSO_4 + 7\,H_2O)}{100\,\text{ccm}\;H_2O}$.

Ladung: 10 Minuten. — Beobachtung: 2 Stunden nach der Ladung.

Z	t	s	φ	k	Z	t	s	φ	k
0h 0′	15,67°	129,8	+ 67,8	0,34737	2h 0′	15,64°	78,6	+ 15,2	0,31726
10		123,2	58,2	0,32560	10		75,6	10,0	0,31896
20		117,4	46,4	0,30939	20		72,7	13,5	0,32012
30		112,3	30,3	0,30102	30		70,0	22,2	0,32477
40		107,7	16,4	0,29692	40		67,4	23,9	0,32422
50		103,4	+ 3,7	0,29678	50		64,9	20,9	0,32284
1 0	15,66°	99,4	− 3,7	0,29826	3 0	15,63°	62,5	—	0,32048
10		95,6	+ 0,2	0,30213	10		60,3	—	0,32196
20		91,9	3,9	0,30591	20		58,2	—	—
30		88,4	6,3	0,30919	30		56,2	—	—
40		85,0	9,8	0,31228	40	15,62°	54,3	—	—
50		81,7	+ 13,1	0,31523					

Mittelwert: $t = 15{,}6^0$ $\varphi = 19{,}9$ $k = 0{,}31453\ \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$.

Man erkennt, daß die Werte von φ und ebenso die von k außerordentlich stark schwanken.

Die folgende Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die gewonnenen Resultate. Die Diffusionskoeffizienten sind wie eben auseinandergesetzt berechnet worden. Es bedeutet c die Konzentration der Lösung, ausgedrückt in der Anzahl Gramm Kristallsalz auf 100 ccm Wasser. i ist die Stärke des primären Stromes während der Ladungszeit L ausgedrückt in Ampere, t die Temperatur, Δt die durchschnittliche Änderung der Temperatur bei einem Versuch in

der Stunde, k der Mittelwert des Diffusionskoeffizienten in $\frac{cm^2}{Tag}$ und Δk die Schwankung von k innerhalb eines Versuches.

Tabelle 2.

Nr.	c	i	L	t	Δt	k	Δk Proz.
			1. Versuche mit Zinksulfat.				
1	10,0	0,090	2^h	$17,7^0$	$0,068^0$	0,38425	14,5
2			2	19,2	0,060	0,35141	7,1
3			15′	17,8	0,133	0,31383	22,6
4			30	18,5	0,029	0,38837	5,4
5			45	18,5	0,027	0,33314	12,2
6			1	18,5	0,002	0,38333	10,1
	Mittelwert	—	—	18,5	—	0,36905	—
7	31,2	0,090	2	15,3	0,140	0,31910	24,5
8			1 30	15,9	0,098	0,28681	23,8
9			20	16,4	— 0,022	0,31566	9,4
10			10	15,6	— 0,018	0,31453	14,6
11			10	14,9	0,128	0,26682	25,2
	Mittelwert	—	—	15,6	—	0,30058	—
12	72,793	0,090	2	14,6	0,096	0,27967	14,2
13			2	13,5	0,127	0,26068	0,3
14			1	13,5	0,083	0,25640	9,5
15			1	13,3	0,093	0,26919	4,9
16			25	12,6	0,157	0,31083	22,7
17			25	11,0	0,176	0,30215	10,1
	Mittelwert	—	—	13,1	—	0,27982	—
			2. Versuche mit Kupfersulfat.				
18	16,0	0,070	55	11,5	0,215	0,29456	2,8
19		0,030	55	11,5	0,186	0,27054	11,3
20		0,055	25	10,6	0,123	0,25292	7,7
	Mittelwert	—	—	11,2	—	0,27265	—
21	8,0	0,055	2	10,3	0,126	0,24125	2,4
22		0,055	1	10,7	0,172	0,31760	11,8
23		0,055	30	10,8	0,083	0,26128	12,6
	Mittelwert	—	—	10,6	—	0,27338	—
24	4,0	0,045	1	10,6	0,200	0,35031	12,3
			3. Versuche mit Kupferchlorid.				
25	10,0	0,019	1	10,0	0,167	0,47810	31,6
26		0,040	1	11,2	0,101	0,44140	22,2
	Mittelwert	—	—	10,6	—	0,45975	—

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht — und das gilt für alle meine Beobachtungen — sinkt der Diffusionskoeffizient auch nach Anbringung der Korrektion für die Anfangspolarisation anfangs mit der Zeit, um darauf nach Erreichung des Minimalwertes zu steigen.

Die Schwankungen des Wertes des Diffusionskoeffizienten betragen trotz der Korrektion bis etwa 25 Proz. (Tab. 2, Nr. 3, 7, 8, 11, 16). — Aus der Tabelle 2 ergibt sich ferner, soweit die Unregelmäßigkeiten in den Versuchen einen solchen Schluß zulassen, daß der Diffusionskoeffizient von der Ladungszeit unabhängig ist. Ferner sieht man, daß Temperaturschwankungen innerhalb der bei den Versuchen vorkommenden Grenzen nicht der Grund, wenigstens nicht der einzige, für die Unbestimmtheiten der errechneten Diffusionskoeffizienten sein können; denn bei guter Temperaturkonstanz, wie bei Versuch 6, 9 und 10, treten dieselben Differenzen von k auf wie bei größeren Temperaturschwankungen.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Versuchen, daß die Methode unbrauchbar ist. Der Grund liegt sicherlich in der störenden Anfangspolarisation der Metallplatten. Auch das Korrektionsglied von Seitz ist nicht imstande, die Unregelmäßigkeiten aus der Methode zu entfernen. Es ist auch gewiß fehlerhaft, für eine ganze Beobachtungsreihe, innerhalb welcher die Polarisation nicht konstant ist, ein und dasselbe Korrektionsglied zu verwenden.

Um diese Fehlerquelle zu eliminieren, habe ich versucht, ob man nicht brauchbare Werte erhielte, wenn man das Korrektionsglied anders berechnet. Zu dem Zwecke nahm ich nicht aus allen Korrektionsgliedern das Mittel, sondern nur aus je 7 Korrektionsgliedern, die sich jedesmal aus einer zweistündigen Beobachtungsdauer ergeben. Mit diesen korrigierte ich die zugehörigen Galvanometerablesungen und berechnete dann aus diesen die Koeffizienten k. So konnte ich zwar für die Beobachtung von je zwei Stunden eine ziemliche Konstanz für k erreichen, aber die Werte schwankten wieder je nach der Zeit, welche ich der Rechnung zugrunde legte, sehr stark, und zwar noch mehr als die nach dem Verfahren von Seitz berechneten k-Werte. So erhielt ich für eine Versuchsreihe folgende Werte von k in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$: 0,26634, 0,29351, 0,28084, 0,21099, 0,21075. Während die Methode von Seitz für denselben Versuch Werte von 0,24195 bis 0,26722 $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ für k ergibt. Seitz benutzte bei den von ihm ausgeführten Versuchen meist nur Beobachtungsreihen von ein bis zwei, selten drei Stunden. Daraus mag sich die bessere Konstanz, die er bei seinen Versuchen für k fand, erklären.

Endlich suchte ich durch graphische Ausgleichung der Korrektionsglieder zum Ziele zu kommen. Ich trug die Korrektionsglieder der Reihe nach in gleichen Abszissenabständen als Ordinaten in

Koordinatenpapier ein, zog eine Ausgleichskurve und korrigierte nun die Galvanometerablesungen mit den sich aus der Kurve ergebenden zugehörigen Korrektionswerten und berechnete nun die Koeffizienten k. Doch auch auf diese Weise ließ sich für k keine Konstanz erzielen. Die Werte von k, die ich so erhielt, weichen außerdem von den nach dem Verfahren von Seitz erhaltenen Werten erheblich ab. So schwanken die Werte, die ich nach dieser Methode für k erhielt, zwischen 0,11165 und 0,19377 $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$, während die Berechnung nach Seitz Werte zwischen 0,25058 und 0,28659 $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ für k ergeben.

Man erkennt aus diesen und den oben angeführten Zahlen, daß je nach der Art und Weise, wie man das Korrektionsglied berechnet, ganz verschiedene Werte für k erhalten werden. Berücksichtigt man ferner, daß auch in der Seitzschen Arbeit das Korrektionsglied die direkt gefundenen k-Werte um über 15 Proz. ändert und die Werte des Korrektionsgliedes je nach der Grundlage, welche man der Berechnung zugrunde legt, ganz verschiedene Werte annehmen und die Werte für k infolgedessen über 100 Proz. voneinander verschieden werden und außerdem in einer Reihe nicht konstant sind, so muß man den Schluß ziehen, daß die Webersche Methode keine zuverlässigen Resultate liefert. Es dürfte sich daher empfehlen, sie bei einer Neuauflage des Lehrbuches der praktischen Physik von Kohlrausch zu streichen.

Herrn Geh. Rat. Gerhard Schmidt spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stete Hilfe und Herrn Prof. Kratzer für seine freundlichen Ratschläge zum Ausgleich der Kurven meinen verbindlichsten Dank aus.

Die Unterscheidung von Radium, Mesothor und Radiothor durch Gammastrahlenmessung.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1924.)

Von allen Methoden zur Unterscheidung der drei Gammastrahler Ra, MsTh, RaTh ist die „Absorptionsmethode" die einfachste und bequemste. Ihre Empfindlichkeit kann durch konzentrische Anordnung von Präparat, Bleifiltern und Ionisationsraum so weit gesteigert werden, daß sie, von einem selten vorkommenden Ausnahmefall abgesehen, in allen praktischen Fällen zum Ziele führt. Das hier beschriebene Instrument ist nach entsprechender Eichung auch für quantitative Bestimmungen der Zusammensetzung gammastrahlender Präparate geeignet.

Einleitung. In der Praxis entsteht häufig die Aufgabe zu entscheiden, ob ein gegebenes Gammastrahlenpräparat aus Radium, Mesothor oder Radiothor oder auch einem Gemisch dieser Elemente besteht. Es ist z. B. bekannt, daß die Ausgangsmaterialien für die technische Mesothorgewinnung stets Radium enthalten, welches sich wegen seiner Isotopie mit Mesothor von diesem nicht trennen läßt. Umgekehrt kommen für die Radiumgewinnung nicht immer thorfreie Mineralien zur Verwendung, wodurch die Möglichkeit eines mehr oder weniger beträchtlichen Mesothorgehaltes bei Radiumpräparaten gegeben ist. Für die Entscheidung solcher Fragen kommen hauptsächlich folgende Methoden in Betracht:

a) Das Präparat wird durch Austreiben der Emanation aus dem radioaktiven Gleichgewicht gebracht und die Änderung der Aktivität ermittelt; man kann auch die Emanation selbst auf einen etwaigen Gehalt an Th Em untersuchen. In beiden Fällen muß das Präparat geöffnet werden, eine Operation, zu welcher man sich meist wegen der Gefahr des Substanzverlustes nur sehr schwer entschließt.

b) Die γ-Aktivität des gasdicht eingeschlossenen Präparates wird mehrmals in Abständen von mehreren Monaten gemessen. Da die Halbwertzeiten des Ms Th und Ra Th nur nach wenigen Jahren zählen, dagegen die des Ra 1730 Jahre beträgt, so bedeutet eine Änderung der γ-Aktivität, daß das Präparat jedenfalls nicht aus reinem Ra besteht. Hierbei ist zu beachten, daß die γ-Strahlung eines Ms Th-Präparates wegen der Nachbildung von Ra Th etwa zwei Jahre nach der Herstellung durch ein flaches Maximum geht und daher längere

Zeit merklich konstant ist [1]); in solchem Falle müssen sich daher die Messungen über einen besonders langen Zeitraum erstrecken, um zu einem sicheren Resultat zu führen. Für eine rasche Entscheidung kommt diese Methode nicht in Frage.

c) M. Curie [2]) schlägt vor, die verschiedene Wärmeentwicklung von Ra und Ms Th (bezogen auf gleiche γ-Aktivität) zur Unterscheidung heranzuziehen. Die Methode scheint recht delikat zu sein, genauere Erfahrungen über ihre Anwendbarkeit liegen noch nicht vor.

d) Man vergleicht das zu untersuchende Präparat durch Gammastrahlenmessung mit einem Ms Th- und Ra Th-freien Ra-Präparat unter Einschaltung von Bleifiltern variabler Dicke zwischen den Präparaten und dem Meßinstrument. Die Absorptionskoeffizienten in Blei [3]) sind für die γ-Strahlen von

Ra (Ra C)	Ms Th (Ms Th_2)	Ra Th (Th C″)
0,50,	0,62,	0,46 cm^{-1}.

Sinkt demnach mit zunehmender Filterdicke das Ra-Äquivalent des Präparates, so läßt dies mit Sicherheit auf einen Ms Th-Gehalt des Präparates schließen, während ein Steigen des Ra-Äquivalents bedeutet, daß das Präparat Ra Th enthält. Die Hauptschwierigkeit bei dieser Methode liegt darin, daß die Absorptionskoeffizienten der drei γ-Strahlenarten nur wenig voneinander verschieden sind; man muß daher verhältnismäßig große Filterdicken anwenden, um größere Änderungen des Ra-Äquivalents zu erhalten; dadurch wird aber die γ-Strahlung so stark geschwächt, daß bald die Meßgenauigkeit nicht mehr ausreicht.

Eingehende sorgfältige Untersuchungen nach dieser letzten Methode wurden bereits vor längerer Zeit von Hahn ausgeführt [4]). Die dabei verwendeten Bleifilter hatten bis 4,5 cm Stärke (einschließlich Elektroskopwandung) und wurden in Form von Hohlzylindern um das Präparat gelegt; das Meßinstrument befand sich in 30 cm Entfernung vom Präparat. Mit dieser Anordnung ergaben sich bereits sehr beträchtliche Änderungen des Ra-Äquivalents von reinen Ms Th- und Ra Th-Präparaten; z. B. betrug für Ra, Ms Th und Ra Th der durch 4,5 cm Blei hindurchgehende Bruchteil der Strahlung bezüglich 10,63, 7,79 und 14,27 Proz. derjenigen Strahlung, welche durch 0,5 cm

---

[1]) Vgl. Meyer u. v. Schweidler, Radioaktivität, S. 407, Fig. 87. Leipzig 1916.
[2]) M. Curie, C. R. **172**, 1022, 1921.
[3]) Meyer und v. Schweidler, a. a. O., S. 252.
[4]) O. Hahn, Strahlentherapie **4**, 154, 1914; siehe auch St. Meyer und V. Hess, Wien. Ber. **123**, 1443, 1914.



Blei hindurchgelassen wurde. Dies bedeutet eine Änderung des Ra-Äquivalents von 7,79/10,63 — 1 = — 26,7 Proz. für Ms Th und 14,27/10,63 — 1 = + 34,3 Proz. für Ra Th. Weniger günstig werden die Verhältnisse, wenn ein Gemisch von zweien dieser drei Radioelemente vorliegt, denn für ein solches werden in jedem Falle die Unterschiede kleiner als für die reinen Elemente. Insbesondere gibt es ein gewisses kritisches Mischungsverhältnis von Ms Th : Ra Th, bei welchem die größere Weichheit der Ms Th - Strahlen gegenüber den Ra-Strahlen im Mittel kompensiert wird durch die größere Härte der Ra Th-Strahlen, so daß über den ganzen Bereich der Filterdicke von 0,5 bis 4,5 cm Blei keine größere Änderung des Ra-Äquivalents eintritt. Dieses kritische Mischungsverhältnis durchläuft jedes Mesothorpräparat einmal, indem es Radiothor vom Nullbetrage bis zum Gleichgewichtsbetrage nachbildet. In solchen Fällen wird das Resultat weniger sicher; dasselbe gilt auch, wenn ein Ra-Präparat nur geringere Beimengungen von Ms Th oder Ra Th enthält — ein in der Praxis ebenfalls häufig vorkommender Fall. Die Unsicherheit kann noch vergrößert werden durch folgenden Umstand: Ein Ra-Präparat sendet außer den harten γ-Strahlen des Ra C noch die etwa fünfmal weicheren des Ra B aus. Diese sind einerseits weich genug, daß sich ihre Absorption in dem Präparat selbst und seiner Umhüllung schon deutlich bemerkbar machen kann, andererseits aber auch hart genug, um Bleidicken von der Größenordnung 1 cm noch in merklichem Betrage zu durchdringen. Daher hängt die anfängliche Änderung des Ra-Äquivalents bei kleinen Bleidicken in gewissem Grade ab von der Form und Konzentration der zu vergleichenden Präparate. So kann z. B. eine anfängliche Zunahme des Ra-Äquivalents dadurch vorgetäuscht werden, daß das zu untersuchende Präparat aus viel Substanz besteht und in ein dickwandiges Metallrohr eingeschlossen ist, während das Normal-Ra-Präparat hochkonzentriert und in ein dünnes Glasrohr eingeschmolzen ist. Man sieht hieraus, daß Messungen bei relativ kleinen Filterdicken nicht immer sichere Schlüsse zulassen.

Die großen Vorteile der „Absorptionsmethode“: schnelle und einfache Ausführbarkeit ohne Öffnen des Präparates ließen es wünschenswert erscheinen, ihren Anwendungsbereich nach Möglichkeit zu erweitern, so daß auch in ungünstigen Fällen, wie den soeben erwähnten, Aufschlüsse über die Zusammensetzung eines Präparates zu erhalten sind. Hierzu ist es nötig, zu noch größeren Filterdicken überzugehen und die Empfindlichkeit des Meßinstrumentes entsprechend zu steigern. Dies ist in erheblichem Maße gelungen mit der im folgenden beschriebenen Meßeinrichtung.

1. Das **Meßinstrument** ist in Fig. 1 dargestellt. Die Anordnung der Bleifilter und der Ionisationskammer ist konzentrisch um das Präparat *P* herum; dadurch wird ein sehr hoher Ausnutzungsgrad der γ-Strahlen für die Ionisation erreicht. I bis IV sind vier auseinandernehmbare Hohlzylinder aus Blei von 23 cm Höhe. Die Wand-

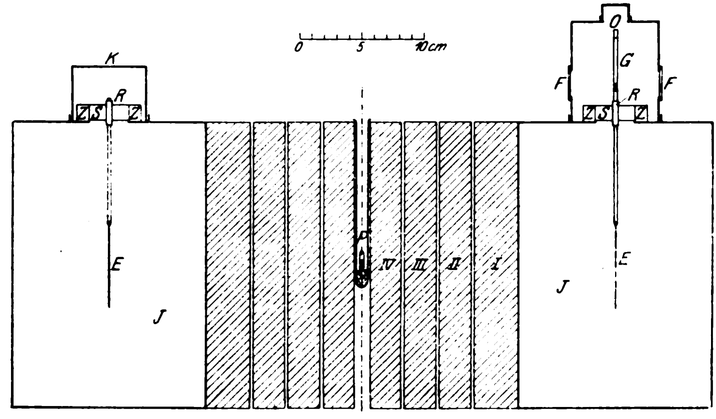
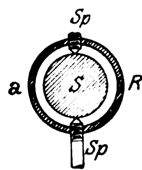


Fig. 1.



stärke von I beträgt 3,5 cm, die der übrigen drei Filter 2,5 cm, so daß bei Einschaltung aller Filter die γ-Strahlen eine Bleidicke von mindestens 11 cm zu durchsetzen haben, bevor sie in den ringförmigen Ionisationsraum *J* gelangen. Bei den weiter unten beschriebenen Messungen wurden folgende Filterkombinationen benutzt:

$$\mathrm{I} + \mathrm{II} = 6{,}0\ \mathrm{cm},$$
$$\mathrm{I} + \mathrm{II} + \mathrm{III} = 8{,}5\ \mathrm{cm},$$
$$\mathrm{I} + \mathrm{II} + \mathrm{III} + \mathrm{IV} = 11{,}0\ \mathrm{cm};$$

ferner wurde bisweilen noch IV ersetzt durch einen Zylinder von größerer Bohrung und 1,6 cm Wandung, so daß in diesem Falle die Filterdicke 10,1 cm betrug. Die Ionisationskammer *J* hat innen 25, außen 56 cm Durchmesser. Die Wandungen sind aus starkem Eisenblech; von einer Auskleidung mit Blei wurde Abstand genommen, um die natürliche Zerstreuung möglichst niedrig zu halten. Die innere Elektrode *E* bildet ein 7 cm hoher Ring aus Eisenblech, welcher an drei runden Schwefelstäbchen *S* aufgehängt ist. Die Art der Aufhängung zeigt Fig. 1a. Der Schwefelstab *S* ist von einem Messingring *R* umgeben, welcher durch zwei verstellbare Spitzen *Sp* in seiner Lage gehalten wird und unten die Aufhängestütze für *E* trägt. Jeder

Schwefelstab überbrückt ein rundes Loch im Deckel der Ionisationskammer und ist auf dem Deckel leicht aufgekittet; die Auflagestellen sind mit Stanniol *Z* überzogen. Zwei der Isolatoren sind mit Blechkappen *K* bedeckt, während der dritte das Goldblattsystem *G* trägt. Dieses ist, wie üblich, mit einem Blechkasten bedeckt, in dessen Wänden zwei Glasfenster *F* zum Ablesen angebracht sind; die obere, verschließbare Öffnung *O* dient zum Aufladen des isolierten Systems. Das Instrument ist auf einem Holztisch frei aufgestellt. Ein störender Einfluß etwaiger Sekundärstrahlen von der Umgebung her konnte nicht festgestellt werden.

Das Instrument zeichnet sich durch außerordentliche Konstanz der Ablesungen aus; dies dürfte teils auf die geringe Berührungsfläche zwischen Isolator und geladenem System, teils auf das große Ionisationsvolumen zurückzuführen sein. Die natürliche Zerstreuung ist während einer Messung auf weniger als 0,01 Skt./min konstant, während andererseits die Proportionalität zwischen γ-Strahlung und Abfallgeschwindigkeit bis zu etwa 50 Skt./min gesichert werden konnte. Es ist also ein Meßbereich von fast 1 : 100 verfügbar. Die Empfindlichkeit ist groß genug, daß noch Präparate von 5 mg Ra-Äquivalent durch die volle Bleidicke hindurch mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden können. Die große Empfindlichkeit hat zwar andererseits zur Folge, daß man mit der Filterdicke im allgemeinen nicht unter 6 cm (Filter I + II) heruntergehen kann, da dann die Ablaufgeschwindigkeit zu groß wird, doch bereiten Absorptionsmessungen mit Bleidicken bis herauf zu 5 cm keinerlei Schwierigkeiten und lassen sich mit jedem gewöhnlichen γ-Strahleninstrument ausführen. Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen diente hierzu ein Prüfinstrument der Reichsanstalt. Dieses hatte eine zylindrische Ionisationskammer aus Blei von 18 cm Durchmesser und 11 cm Tiefe, welche von einer Stirnseite aus größerer Entfernung bestrahlt wurde; die Filter wurden in Form von Bleiplatten unmittelbar vor die Stirnseite der Kammer gesetzt.

2. Die Messungen. In Fig. 2 ist für verschiedene Präparate das Ra-Äquivalent *A* als Funktion der Filterdicke *D* aufgetragen; dabei ist die Elektroskopwandung in *D* eingerechnet. Mit Ausnahme von VII waren alle benutzten Präparate hochkonzentriert und in Glasröhrchen von einigen $^1/_{10}$ mm Wandstärke eingeschlossen. Die Einzelmessung verlief in der Weise, daß für eine bestimmte Filterkombination die Ablaufgeschwindigkeit des Goldblattes bestimmt wurde, einmal für das zu untersuchende Präparat, dann für ein an der gleichen Stelle befindliches Ra-Normalpräparat der Reichsanstalt. Nach An-

bringen der Korrektion für die natürliche Zerstreuung wurde dann das Ra-Äquivalent des Präparates in der bekannten Weise berechnet. Der „Normalwert" des Präparates, d. i. der durch 0,5 cm Blei erhaltene[1]), wurde gleich 1 gesetzt. Die an den beiden Instrumenten ausgeführten Messungen schlossen sich nicht ganz stetig aneinander an; dies ist auch wegen der verschiedenen Anordnung von Präparat und Filtern nicht zu erwarten[2]). Es wurden deshalb in Fig. 2 die mit dem neuen Instrument gemessenen Werte sämtlich nach der Seite größerer Filterdicken um 0,25 cm verschoben, so daß stetige Kurven entstanden. Sämtliche ausgezogenen Kurven sind direkt experimentell ermittelt. Zu den einzelnen Kurven ist folgendes zu bemerken:

Kurve I, die Gerade $A = 1$, gilt natürlich für ein reines Ra-Präparat.

Kurve II wurde mit einem Ra Th-Präparat von 2,72 mg Ra Normalwert aufgenommen[3]). Das Ra-Äquivalent nimmt mit wachsender Filterdicke stetig zu bis zum $2^1/_2$fachen des Normalwertes.

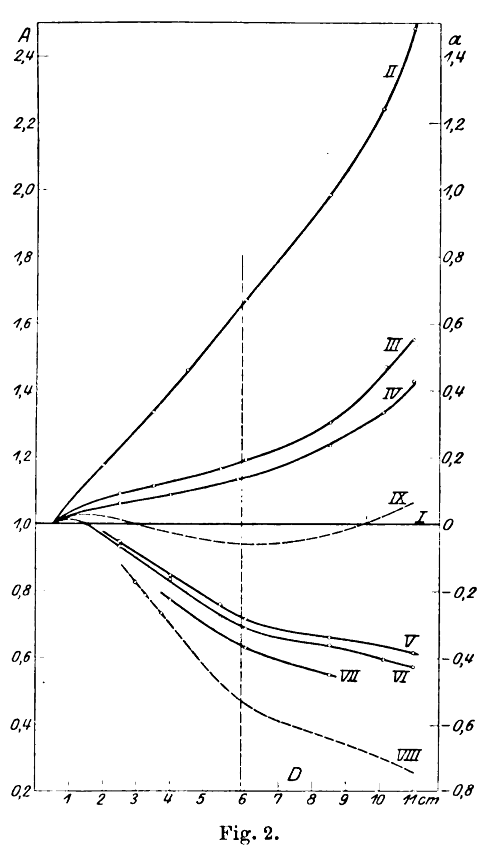


Fig. 2.

I reines Radium, II reines Radiothor, III und IV technisches Altmesothor, V und VI technisches Frischmesothor, aus Altmesothor abgetrennt, VII technisches Frischmesothor, VIII reines Mesothor, IX technisches Mesothor mittleren Alters.

Kurven III und IV beziehen sich auf zwei „Altmesothor"-Präparate, d. h. technische, radiumhaltige Ms Th-Präparate, welche durch

---

[1]) Die Prüfungsscheine der Reichsanstalt für Ms Th- und Ra Th-Präparate lauten stets auf dasjenige Ra-Äquivalent, welches durch 0,5 cm Blei gemessen wird.

[2]) Über den Einfluß der Versuchsanordnung bei Absorptionsmessungen vgl. Meyer und v. Schweidler, Radioaktivität, S. 228.

[3]) Herrn Dr. Wolf von der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft bin ich für die leihweise Überlassung des schönen Präparates zu großem Dank verpflichtet.

mehrjähriges Altern bereits viel Ra Th nachgebildet hatten; ihre Normalwerte betrugen 6,69 bzw. 32,50 mg Ra. Genauer bekannt war nur die Geschichte des Präparates III, sein Alter konnte zu etwa neun Jahren ermittelt werden; es ist daher anzunehmen, daß es Ra Th beinahe im Gleichgewichtsbetrage enthielt. Über den Ra-Gehalt der beiden Präparate konnte keine Auskunft erhalten werden (vgl. jedoch Ziffer 4). Die Kurven steigen wegen der weicheren Ms Th-Strahlung weit weniger stark an als die Ra Th-Kurve II.

Kurven V und VI wurden mit zwei „Frischmesothor"-Präparaten von 9,50 bzw. 14,17 mg Ra erhalten. Die Präparate waren wenige Wochen vor der Messung aus Altmesothorpräparaten durch Abtrennung des Ra Th gewonnen worden und enthalten daher außergewöhnlich viel Ra. Charakteristisch ist für diese Kurven der anfängliche schwache Anstieg des Ra-Äquivalents, der Durchgang durch ein Maximum bei etwa 1 cm Blei und der dann folgende starke Abfall. Das Maximum ist bereits von Hahn (a. a. O.) festgestellt worden, es erklärt sich aus der weichen γ-Strahlung des Ra B, welche das Ra-Normalpräparat aussendet, und welche sich bei kleinen Filterdicken in der Weise bemerkbar macht, daß sie die mittlere Absorbierbarkeit der Ra-Strahlung noch über diejenige der Ms Th-Strahlung hinaufdrückt; bei etwas größeren Filterdicken dagegen ist die Ra B-Strahlung bereits völlig absorbiert, so daß jetzt die Ms Th-Strahlung die weichere ist. Der parallele Verlauf der beiden Kurven V und VI läßt die erreichte Meßgenauigkeit (etwa $\pm$ 1 Proz.) erkennen.

Kurve VII gilt ebenfalls für ein wenige Wochen altes Ms Th-Präparat, welches aber anscheinend direkt aus dem Thormineral abgetrennt war, denn die stärkere Änderung des Ra-Äquivalents gegenüber V und VI deutet auf einen beträchtlich geringeren Ra-Gehalt hin. Der Normalwert des Präparates betrug 13,01 mg Ra; leider war es nur schwach konzentriert, es hatte ein Volumen von etwa 10 cm^3, für genauere Messungen konnte es daher wegen der schlechten geometrischen Definition und der Unsicherheit bezüglich der Selbstabsorption nicht herangezogen werden.

VIII ist die indirekt ermittelte Kurve für reines (Ra- und Ra Th-freies) Ms Th. Reines Ms Th ist sehr schwer zu erhalten, es muß in Ra-freien Thorsalzen mehrere Jahre lang angereichert und dann abgetrennt werden. An einem solchen Präparat sind von Hahn (a. a. O.) eingehende Messungen durchgeführt worden, deren Resultate zwar (wegen der Verschiedenheit der Meßanordnungen) hier nicht einfach übernommen, aber doch auf unsere Meßanordnung umgerechnet werden können. Die Umrechnung wurde ausgeführt an Hand der beider-

seitigen Kurven für Ra Th, indem aus Kurve II diejenigen Filterdicken ermittelt wurden, für welche das Ra-Äquivalent von Ra Th ebenso groß ist wie bei Hahns Anordnung für 3,5, 4 und 4,5 cm Blei. Auf diese Weise wurde der Anfangsteil der Kurve VIII ermittelt. Die Fortsetzung für größere Bleidicken wurde aus Kurve V abgeleitet, indem alle Abstände zwischen V und I in gleichem Verhältnis vergrößert wurden. Über die Berechtigung dieses Verfahrens vgl. weiter unten (Ziffer 3). Die so erhaltene Ms Th-Kurve VIII soll nur als provisorische gelten, sie wird kontrolliert werden, sobald mir ein geeignetes Präparat zur Verfügung steht.

Die Kurve IX ist das Mittel aus III und VI, sie entspricht also einem Gemisch aus gleichem Teile der Präparate III und VI.

Man ersieht aus den Kurven II und VIII, daß die maximale Änderung des Ra-Äquivalents bei reinem Ms Th etwa das Dreifache, bei reinem Ra Th mehr als das Vierfache derjenigen bei Hahn ist.

3. Berechnung der Kurven für beliebige Gemische. Aus den Kurven der reinen Radioelemente (I, II, VIII) lassen sich diejenigen für beliebige Gemische derselben leicht ableiten. Nehmen wir an, wir hätten ein Ra-, ein Ms Th- und ein Ra Th-Präparat von den Normalwerten R, M, T. Bei Filterung durch eine bestimmte Bleidicke besitzen diese Präparate dann die Ra-Äquivalente R, $A_{\mathrm{VIII}}\, M$, $A_{\mathrm{II}}\, T$. Mischen wir jetzt die drei Präparate, so hat das Mischpräparat den Normalwert $R + M + T$ und, bei der gleichen Filterdicke wie vorher, das relative Ra-Äquivalent:

$$A = \frac{R + A_{\mathrm{VIII}}\, M + A_{\mathrm{II}}\, T}{R + M + T}.$$

Bezeichnet man nun die Bruchteile, zu welchen die drei Radioelemente in dem Mischpräparat enthalten sind, mit

$$\frac{R}{R + M + T} = r, \quad \frac{M}{R + M + T} = m, \quad \frac{T}{R + M + T} = t,$$

ferner die Unterschiede der relativen Ra-Äquivalente gegen 1 mit

$$A_{\mathrm{VIII}} - 1 = a_m, \quad A_{\mathrm{II}} - 1 = a_t, \quad A - 1 = a,$$

so wird einfach

$$a = a_m m + a_r \cdot r. \qquad (1)$$

Hierin sind a_m und a_r bekannte Funktionen der Filterdicke (Kurven VIII und II), aus welchen sich nach (1) a als Funktion der Filterdicke bestimmt. Für ein Präparat, welches nur Ra und Ms Th enthält, gilt für alle Filterdicken

$$\frac{a}{a_m} = m = \text{const.} \qquad (2)$$

Von diesen Beziehungen wurde bereits in Ziffer 2 Gebrauch gemacht bei der Ermittlung der Kurven VIII und IX.

4. Praktische Anwendungen. Wie man leicht einsieht, ist ein technisches Ms Th-Präparat von der Zusammensetzung IX ungefähr das ungünstigste für die Unterscheidung von Ra, welches vorkommen kann, da die Kurve die kleinste maximale Abweichung von I aufweist; immerhin beträgt diese maximale Abweichung noch etwa 6 Proz. und ist mit Sicherheit feststellbar. Bei größerem Ra Th-Gehalt (größerem Alter) nimmt die Abweichung bei großen Filterdicken zu, bei geringerem Ra Th-Gehalt (geringerem Alter) dagegen diejenige bei mittleren Filterdicken. Ein technisches Mesothorpräparat ist also unter allen Umständen als solches leicht erkennbar, selbst wenn es 50 Proz. Ra enthält.

Enthält ein Ra-Präparat geringere Verunreinigungen (etwa nur 10 Proz.) von Ms Th und Ra Th, so ist die Unterscheidung von reinem Ra nicht immer so deutlich, da allgemein mit zunehmendem Ra-Gehalt die Kurve sich mehr und mehr der Geraden I nähert. Zweifel können hier insofern entstehen, als das dem Präparat etwa beigemengte Ms Th und Ra Th sich gerade in dem kritischen Mischungsverhältnis befinden kann, welches der Kurve IX entspricht; in diesem Falle würde nämlich die maximale Änderung des Ra-Äquivalents bei 10 Proz. Verunreinigung nicht mehr als 1 Proz. betragen, das ist ein Unterschied, der sich im allgemeinen nicht mit Sicherheit feststellen läßt. Kann man nicht aus der Vorgeschichte des Präparates ersehen, daß dieser Fall ausgeschlossen ist, so ergibt sich die Notwendigkeit, die Untersuchung nach einigen Monaten zu wiederholen, wo dann die Kurve sich mehr von I entfernt haben müßte, oder überhaupt die Methode mit einer der anderen in der Einleitung genannten zu kombinieren.

Auch eine quantitative Analyse radioaktiver Präparate scheint in vielen Fällen nach der beschriebenen Methode möglich. Hat man die Kurve für das fragliche Präparat aufgenommen, so kann man die Gleichung (1) für zwei Kurvenpunkte ansetzen und daraus den Ms Th- und Ra Th-Gehalt (m und t), berechnen. Auf diese Weise ergibt sich z. B. für das Präparat IV folgende Zusammensetzung:

$$\text{IV} = 27{,}8 \text{ Proz. Ra} + 28{,}6 \text{ Proz. Ms Th} + 43{,}6 \text{ Proz. Ra Th.}$$

Die mit diesen Werten berechnete Kurve ist die in Fig. 2 eingetragene; man sieht, daß sie sämtliche Meßpunkte gut aufnimmt. Bezüglich der allgemeinen Anwendbarkeit dieses einfachen Verfahrens ist ein abschließendes Urteil noch nicht möglich, da mangels geeigneter Präparate noch nicht die hierzu nötigen Erfahrungen gemacht werden konnten.

In den besonderen Fällen aber, wo eine Beziehung zwischen den einzelnen Komponenten des Präparates von vornherein gegeben ist, führt das Verfahren jedenfalls mit Sicherheit zum Ziele. Solcher Fälle, welche praktisch in Frage kommen, sind insbesondere drei möglich:

a) Das Präparat ist ein Frischmesothorpräparat, enthält also keine merklichen Mengen Ra Th. In diesem Falle bestimmt sich der Ms Th-Gehalt m einfach aus Gleichung (2). Für die Präparate V und VI der Fig. 2 ergeben sich so beispielsweise 51,5 und 57 Proz., für das schlecht definierte Präparat VII etwa 70 Proz. Ms Th; der Rest ist Ra. Werte von dieser Größe sind nach der Herkunft der Präparate auch zu erwarten.

b) Der prozentuale Ra-Gehalt r des Präparates ist bekannt. In diesem Falle tritt zu Gleichung (1) die Bedingung hinzu: $m + t = 1 - r$, so daß sich m und t unmittelbar berechnen lassen. Aus dem Verhältnis $t : m$ läßt sich dann auf das Alter des Präparates schließen.

c) Das Verhältnis Ra Th : Ms Th $= t : m$ ist bekannt, etwa aus dem Alter des Präparates, dann läßt sich in analoger Weise der Ra-Gehalt ermitteln.

In jedem dieser drei Fälle liefert schon ein Punkt der Kurve das Resultat; die Übereinstimmung der mit verschiedenen Kurvenpunkten erhaltenen Werte gibt einen Maßstab ab für die Zuverlässigkeit des Resultates. Dabei ist aus den oben bereits angegebenen Gründen das Hauptgewicht auf die Messungen bei großen Filterdicken zu legen.

Zusammenfassung. Es wird eine Meßeinrichtung beschrieben, mittels welcher Gammastrahlenpräparate von etwa 5 mg Ra-Äquivalent aufwärts durch Bleifilter bis zu 11 cm Gesamtdicke gemessen werden können. Das Instrument ermöglicht eine sichere Entscheidung darüber, ob ein vorliegendes Präparat aus Radium oder technischem Mesothor beliebigen Alters besteht. Auch geringere Mesothorbeimengungen in Radiumpräparaten lassen sich bis auf einen relativ seltenen Ausnahmefall erkennen. Quantitative Bestimmungen der Zusammensetzung eines Präparates sind zum mindesten in gewissen Fällen möglich; hierüber sind weitere Erfahrungen abzuwarten.

Charlottenburg, Februar 1924.

Versuch einer Hypothese zur Deutung der letzten Resultate des Michelsonschen Versuches.

Von **L. Strum** in Kiew.

(Eingegangen am 21. März 1924.)

Der letzthin von D. C. Miller von neuem durchgeführte Michelsonsche Versuch ergab zwar ein positives, aber von der Theorie abweichendes Resultat. Die bisher vorgeschlagenen Hypothesen vermögen nicht die erhaltenen Resultate zu erklären. In der vorliegenden Abhandlung wird eine Hypothese vorgeschlagen, nach welcher die Lichtgeschwindigkeit eine Funktion der Geschwindigkeit der Lichtquelle ist. Die Funktion wird durch eine Reihe dargestellt, von der nur die ersten Glieder berücksichtigt werden. Die Zeitdifferenz zweier Strahlen wird berechnet und das Ergebnis erlaubt das von Miller erhaltene partiell-positive Resultat zu interpretieren.

Der berühmte Michelsonsche Versuch[1]), der mit stets steigender Genauigkeit von Michelson und Morley[2]) und von Morley und Miller[3]) wiederholt war, ist bekanntlich jüngst mit besonderer Sorgfalt von Miller[4]) auf der Sternwarte von Mount Wilson in Südkalifornien wiederholt durchgeführt worden. Die letzte Durchführung des Versuches hat, im Gegensatz zu den früheren Versuchen, positive Resultate ergeben. Es ist eine Verschiebung der Interferenzstreifen konstatiert worden, die sich periodisch bei der Drehung der Versuchsvorrichtung mit einer Periode von einer halben Umdrehung ändert, wie es nach der Theorie zu erwarten war. Die Größe der Verschiebung ist aber zehnmal kleiner, als die von der Theorie vorausgesehene.

Zur Deutung der negativen Resultate der früheren Durchführungen des Michelsonschen Versuches wurden, abgesehen von der Relativitätstheorie, zwei Arten von Hypothesen vorgeschlagen. Nach der einen von ihnen[5]) wird der Weltäther von der sich bewegenden Erde mitgeführt. Nach der zweiten[6]) ist die Lichtgeschwindigkeit für eine sich bewegende Lichtquelle gleich der Summe der Lichtgeschwindigkeit einer ruhenden Lichtquelle und der Geschwindigkeit der Lichtquelle,

---

[1]) A. A. Michelson, Sill. Journ. **22**, 120, 1881.

[2]) A. A. Michelson and E. W. Morley, Phil. Mag. **24**, 449, 1887.

[3]) E. W. Morley and D. C. Miller, Phil. Mag. **9**, 680, 1905.

[4]) D. C. Miller, Phys. Rev. **19**, 407, 1922.

[5]) G. G. Stokes, Mathematical and physical papers I, 134.

[6]) W. Ritz, Ann. chim. phys. **13**, 145, 1908; Arch. sc. phys. et nat. **26**, 209, 1908; Ges. Werke, S. 317 u. 427. R. C. Tolman, Phys. Rev. **35**, 436, 1912. O. M. Stewart, Phys. Rev. **32**, 418, 1910.

ähnlich wie die Geschwindigkeit eines Geschosses aus einem sich bewegenden Geschütze sich additiv aus zwei Summanden ergibt, der Geschwindigkeit des Geschosses und der des Geschützes selbst.

Diese Theorien vermögen aber nicht, die letzthin gewonnenen partiell-positiven Resultate zu erklären. Diese Resultate könnten mittels der folgenden Überlegungen gedeutet werden.

Nehmen wir an, daß die Geschwindigkeit der von einem sich bewegenden Körper ausgesandten Lichtstrahlen eine Funktion der Geschwindigkeit der Lichtquelle ist. Der genaue Charakter der Funktion ist uns nicht bekannt. Zerlegen wir die Funktion in eine Reihe von Potenzen der Geschwindigkeit v der Lichtquelle und beschränken uns in der ersten Annäherung auf das erste Glied. Wir bekommen

$$c = c_0 + \alpha v, \tag{1}$$

wo c_0 die Lichtgeschwindigkeit für eine ruhende Lichtquelle, v die Geschwindigkeit der Lichtquelle, α ein Faktor, dessen Wert zwischen Null und Eins liegen muß, da c nicht kleiner als c_0 und nicht größer als $c_0 + v$ sein kann. Bezeichnen wir die Weglänge des Lichtstrahles in der Richtung der Erdbewegung von der ersten halbdurchsichtigen Glasplatte bis zum Spiegel mit l.

Die Zeit, welche der Lichtstrahl zum Durcheilen dieses Weges braucht, ist

$$t_1 = \frac{l}{c_0 + \alpha v - v}.$$

Die Geschwindigkeit des von dem bewegten Spiegel reflektierten Strahles ist

$$c_0 - \alpha v.$$

Das Zeitintervall, in dem der Strahl von dem Spiegel bis zur Glasplatte zurückkommt, ist

$$t_2 = \frac{l}{c_0 - \alpha v + v}.$$

Den ganzen Weg in der einen und der anderen Richtung durchlegt der Strahl in der Zeit

$$T_1 = t_1 + t_2 = \frac{2 l c_0}{c_0^2 - (1 - \alpha)^2 v^2} = \frac{2 l}{c_0} \left[1 + (1 - \alpha)^2 \frac{v^2}{c^2}\right]. \tag{2}$$

Bezeichnen wir die Zeit, in welcher der Strahl den Weg l längs der zweiten Abzweigung des Apparates in der Richtung senkrecht zur Richtung der Erdbewegung durcheilt, mit t.

Da das Licht in diesem Falle eine Komponente der Geschwindigkeit αv senkrecht zur Geschwindigkeit c_0 erhält, so ist die Lichtgeschwindigkeit auf diesem Wege gleich

$$\sqrt{c_0^2 + \alpha^2 v^2}.$$

Der vom Lichtstrahl zurückgelegte Weg ist

$$\sqrt{c_0^2 + \alpha^2 v^2}\, t.$$

Anderseits ist leicht zu sehen, daß dieser Weg gleich

$$\sqrt{l^2 + v^2 t^2}$$

ist.

Aus der Gleichung

$$\sqrt{c_0^2 + \alpha^2 v^2}\, t = \sqrt{l^2 + v^2 t^2}$$

folgt

$$t = \frac{l}{\sqrt{c_0^2 - (1 - \alpha^2) v^2}} = \frac{l}{c_0} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - \alpha^2) \frac{v^2}{c_0^2}\right].$$

Das Zeitintervall, in dem der Strahl zur Glasplatte zurückkommt, ist

$$T_2 = 2t = \frac{2l}{c_0} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - \alpha^2) \frac{v^2}{c_0^2}\right]. \tag{3}$$

Die Differenz der Durchlaufszeiten ist

$$\varDelta T = T_1 - T_2 = \frac{l}{c_0} \frac{v^2}{c_0^2} (1 - 4\alpha + 3\alpha^2). \tag{4}$$

Gemäß der Lehre von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit ist diese Differenz gleich

$$\varDelta T = \frac{l}{c_0} \frac{v^2}{c_0^2}. \tag{5}$$

Wir bezeichnen den eingeklammerten Faktor in der Gleichung (4) durch k

$$k = 1 - 4\alpha + 3\alpha^2. \tag{6}$$

Es ist leicht zu ersehen, daß die absolute Größe von k kleiner als Eins ist, wenn

$$0 < \alpha \leqq 1.$$

Wird k gleich Null gesetzt, so bekommen wir für die Gleichung

$$1 - 4\alpha + 3\alpha^2 = 0$$

zwei Lösungen,

$$\alpha = 1 \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{1}{3}.$$

Die erste Lösung gibt die Theorie von Ritz wieder. Die zweite Lösung zeigt, daß auch bei einem partiellen „Ätherwind" eine äußerst geringe oder gar zu vernachlässigende Verschiebung der Interferenzstreifen statthaben kann. Gemäß den letzten Beobachtungen von Miller können wir $k = \frac{1}{10}$ setzen. Wir erhalten dann für k den Wert 0,29.

Die gebrachten Ausführungen können nicht nur die negativen Resultate der früheren Durchführungen des Michelsonschen Versuches erklären, sondern sie ergeben auch eine Deutung für die partiell-positiven Resultate von Miller. Der künftigen Forschung dürfte es überlassen sein, die hier aufgestellte Hypothese zu bestätigen oder zu widerlegen, je nachdem sie den Tatsachen entsprechen oder widersprechen wird. Sollte sie bestätigt sein, so ist die nächste Aufgabe, den Charakter und die physikalische Natur der vermuteten funktionellen Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Lichtquelle zu erläutern. Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß diese Abhängigkeit verschieden für verschiedene Höhen ist, was aus der Abweichung der letzten Resultate von Miller, die in einer Höhe von 5900 Fuß gewonnen wurden, von den früheren Versuchen, die in einer mäßigen Höhe durchgeführt wurden, folgt.

Zusammenfassung. Es ist eine Hypothese angegeben worden, die es gestattet, auf Grund einer Annahme über die funktionelle Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Lichtquelle selbst, die Resultate der bis jetzt durchgeführten Michelsonschen Versuche mit negativem Resultat wie auch der Resultate der letzten Durchführung von Miller mit partiell-positivem Resultate zu erklären.

Kiew, Polytechnisches Institut, Februar 1924.

Über den Einfluß der Konzentration auf die Polarisation der Fluoreszenz von Farbstofflösungen.

Von **E. Gaviola** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1924.)

Die Methode zur Messung des Polarisationsgrades eines Lichtstrahls mit Hilfe eines Glasplattensatzes wird diskutiert. Nach dieser Methode wird die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Farbstofflösungen in Glycerin bei Erregung mit linear polarisiertem Licht gemessen und eine starke Abhängigkeit von der Konzentration gefunden. Es wird nach einer möglichen Erklärung dieses Phänomens gesucht. Die Resultate sind am Schluß der Arbeit kurz zusammengefaßt.

F. Weigert[1]) glaubte bei der Entdeckung der polarisierten Fluoreszenz von Farbstofflösungen aus seinen Beobachtungen schließen zu dürfen, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Polarisationsgrad für verschiedene Substanzen mit zunehmendem Molekulargewicht wächst. Wawilow und Lewschin[2]) dagegen gelangten zu dem Ergebnis, daß bei hinreichender Zähigkeit des Lösungsmittels — etwa in Glycerin von 0° — der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes bei polarisierter Erregung für alle fluoreszierenden Farbstoffe den gleichen Wert von etwa 35 Proz. erreicht. Im Widerspruch hiermit haben Carrelli und der eine von uns[3]) an festen gelatinösen Lösungen von Eosin, Fluorescein u. a. m. immer nur Polarisation von etwa 20 Proz. gemessen, obwohl hier das Lösungsmittel sicher größere Zähigkeit besitzt als Glycerin. Eine neuerdings in anderem Zusammenhang ausgeführte Versuchsreihe an verschieden tief mit Eosin angefärbten Gelatineplättchen zeigte nun, daß die Polarisation des Fluoreszenzlichtes sehr stark von der Konzentration der Lösung abhängt, in dem Sinne, daß die am dunkelsten gefärbten Proben die geringste, eventuell ganz verschwindende Polarisation aufwiesen. Bekanntlich ist das Fluoreszenzlicht konzentrierter Lösungen infolge der teilweisen Überschneidung der Absorptions- und Emissionsbanden durch Reabsorption spektral verändert, in seinem Intensitätsschwerpunkt nach dem Rot zu verschoben. Daß nicht einfach dieser langwelligere Teil der Fluoreszenzbanden weniger polarisiert ist als der kurzwellige,

---

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **23**, 100, 1920.
[2]) ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923.
[3]) Ebenda **17**, 287, 1923.

haben schon Wawilow und Lewschin gezeigt; wir haben das dadurch bestätigt, daß wir das von einer verdünnten Lösung stammende stark polarisierte Licht nachträglich durch eine tief gefärbte Schicht filterten, ohne daß dabei der Polarisationsgrad merklich geändert worden wäre.

Da aber Wawilow und Lewschin eine Abhängigkeit des Polarisationszustandes von der Konzentration in Abrede stellen und da andererseits durch das Vorhandensein eines solchen Effektes manche scheinbare Widersprüche aufgeklärt werden konnten, wurden die beschriebenen Versuche in quantitativer Weise weiterverfolgt.

Um den Farbstoffgehalt bequem und sicher dosieren und variieren zu können, wurde an Stelle von Gelatine als Lösungsmittel wieder Glycerin gewählt; die Lösung wurde in eine Glasküvette von 1 mm Dicke mit planparallelen Verschlußplatten eingefüllt und mit dem durch ein Nicolsches Prisma polarisierten Licht einer Bogenlampe erregt; beobachtet wurde stets im durchfallenden Licht in Richtung des Primärstrahles, das Primärlicht selbst wurde durch gut kompensierte Farbfilter vollständig vom Auge abgeblendet. Der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes wurde in der üblichen Weise durch Kompensation mit einem Glasplattensatz gemessen, indem dieser auf Verschwinden der Interferenzstreifen in einer Savartschen Platte eingestellt wurde. Diese Methode ist, zum mindesten für geringe Polarisationsgrade, bedeutend empfindlicher als das Cornusche Polarimeter; der Einwand von Wawilow und Lewschin, daß man so bei schwachen Intensitäten aus physiologischen Gründen die Streifen zu früh verschwinden sieht und demnach zu kleine Polarisationsgrade mißt, ist hinfällig, wenn man, wie das auch meist getan wird, nicht auf das Verschwinden der Streifen einstellt, sondern die Platten weiterdreht, bis die Streifen wieder erscheinen und dann das Mittel aus diesen beiden Einstellungswinkeln in die Rechnung einsetzt; auf solche Weise wird durch kleine Lichtstärke wohl die absolute Meßgenauigkeit herabgedrückt, aber nicht das Ergebnis einseitig verfälscht.

Dagegen darf die Berechnung des Polarisationsgrades aus der Kompensationseinstellung des Glasplattensatzes nicht — wie es in der Regel geschieht — nach der einfachen im Drudeschen Lehrbuch der Optik angegebenen und aus diesem z. B. von Wood und Dunoyer übernommenen Formel durchgeführt werden, sobald es sich um einigermaßen größere Werte handelt; diese Formel berücksichtigt nämlich nur den direkt durch die Platten hindurchgegangenen Anteil der auffallenden Strahlung, vernachlässigt dagegen die mehrfachen Reflexionen zwischen den einzelnen Oberflächen, was bei steiler Inzidenz

in Anbetracht des dann nur geringen Reflexionsvermögens ohne großen Fehler gestattet ist. Unter dieser Voraussetzung wird, wenn r der Reflexionskoeffizient für die Strahlen mit dem elektrischen Vektor in der Einfallsebene, R derjenige mit dem Vektor $\perp$ zur Einfallsebene ist, und entsprechend $d = 1 - r$ und $D = 1 - R$ die durchgelassene Energie mißt, der Polarisationsgrad nach dem Durchgang durch k reflektierende Flächen (bzw. $k/2$ Glasplatten)

$$p = \frac{d^k - D^k}{d^k + D^k} = \frac{1 - \cos^{2k}(\varphi - \psi)}{1 + \cos^{2k}(\varphi - \psi)}, \tag{1}$$

da nach den Fresnelschen Formeln:

$$d = \frac{\sin 2\varphi \sin 2\psi}{\sin^2(\varphi + \psi)\cos^2(\varphi - \psi)}, \quad D = \frac{\sin 2\varphi \,.\, \sin 2\psi}{\sin^2(\varphi + \psi)}$$

also:

$$\frac{D}{d} = \cos^2(\varphi - \psi), \quad \text{wobei} \quad \sin\varphi = n \,.\, \sin\psi$$

und n der Brechungsexponent.

Berücksichtigt man dagegen die nach zweimaliger, viermaliger oder noch mehrfacher Spiegelung zwischen den reflektierenden Flächen schließlich in der ursprünglichen Strahlrichtung mit austretenden Strahlen, so muß die Formel (1) ersetzt werden durch die vollständigere:

$$p = \frac{d^k \,.\, a - D^k A}{d^k \,.\, a + D^k A}, \tag{2}$$

wobei die Koeffizienten a und A je nach der Zahl der reflektierenden Flächen besonders zu berechnen sind, in der Hauptsache aber in ganz gleicher Weise durch die Reflexionskoeffizienten r und R bestimmt werden, also desto mehr von 1 sich unterscheiden, je größer diese mit Zunahme des Einfallswinkels werden. Für eine einzige Glasplatte ($k = 2$) wird

$$a = 1 + r^2 + r^4 + r^6 + \cdots \tag{3}$$

Für eine größere Anzahl von Platten aber werden die Verhältnisse dadurch immer komplizierter, daß z. B. schon ein zweifach reflektierter Strahl, je nachdem er etwa an der letzten und ersten Fläche oder an der letzten und vorletzten Fläche reflektiert worden ist, auf seinem Wege eine ganz ungleiche Zahl von Brechungen erleidet; an Stelle der speziellen Formel (3) gilt allgemein:

$$a = 1 + m_1 r^2 + m_2 r^4 + m_3 r^6 + \cdots \tag{4}$$

Für größere r ($r > 0{,}1$) konvergieren diese Reihen sehr schlecht, weil die Koeffizienten m_ν mit steigendem ν sehr schnell anwachsen; für Polarisationsgerade über 30 Proz. und bei einem aus vier Platten bestehenden Plattensatz müssen zum mindesten die sechsfachen

Reflexionen noch mit in Rechnung gesetzt werden, wenn man beträchtliche Fehler vermeiden will; man erhält dann:

$$\left.\begin{aligned} m_1 &= 7 + 6d^2 + 5d^4 + 4d^6 + 3d^8 + 2d^{10} + d^{12}, \\ m_2 &= 28 + 54d^2 + 76d^4 + 92d^6 + 100d^8 + 98d^{10} + 84d^{12} \\ &\quad + 56d^{14} + 35d^{16} + 20d^{18} + 10d^{20} + 4d^{22} + d^{24}, \\ m_3 &= 84 + 270d^2 + 551d^4 + 940d^6 + 1365d^8 + 1764d^{10} \\ &\quad + 2030d^{12} + \cdots + d^{36}\text{ [1]}). \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

In Fig. 1 haben wir für diesen Fall und einen Brechungsexponenten $n = 1{,}52$ die Kurven eingetragen, die sich für den Polarisationsgrad

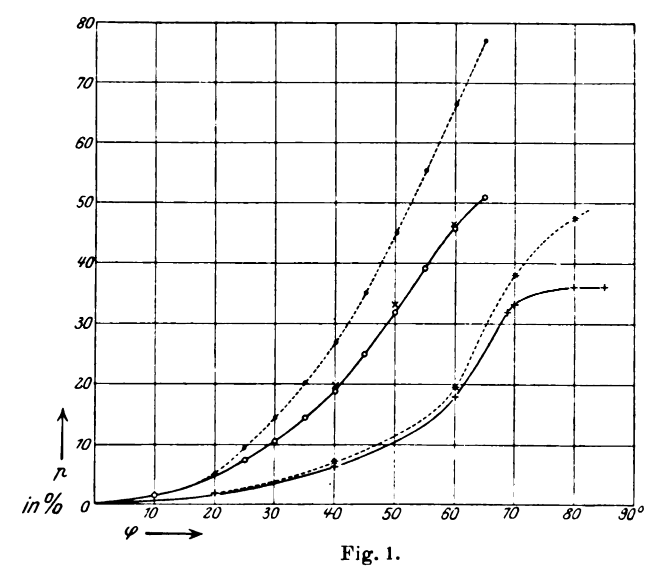


Fig. 1.

Polarisationsgrad p als Funktion des Winkels φ der Platteneinstellung.

• berechnet ohne Korrektion		für 4 Platten
o „ mit „		(8 reflektierende Flächen)
× gemessen		
∗ berechnet ohne Korrektion		für 1 Platte
+ „ mit „		(2 reflektierende Flächen)

als Funktion der Winkeleinstellung berechnen, einmal nach der einfachen Formel (1) und dann unter Berücksichtigung der Mehrfachreflexionen: man sieht, wie die Kurven in der Nähe des Nullpunktes zusammenlaufend mit wachsendem φ immer stärker divergieren. Um

[1]) Eine allgemeine und nicht sehr komplizierte Formel für die Koeffizienten ist nicht wohl anzugeben, wegen der außerordentlichen Vielfältigkeit der möglichen Kombinationen. Dagegen läßt sich für jeden Einzelfall ein relativ einfaches Schema für die betreffenden Abzählungen leicht aufstellen.



uns davon zu überzeugen, daß die von uns eingeführte Korrektion den Tatsachen entspricht, kompensierten wir mit Hilfe unseres Glasplattensatzes die Polarisation eines Lichtstrahles, der durch einmalige Reflexion an der Vorderfläche eines Prismas von bekanntem Brechungsindex partiell polarisiert war und dessen Polarisationsgrad also aus dem Einfallswinkel nach der Fresnelschen Formel berechnet werden konnte. Die so gefundenen Punkte fallen innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit vollständig in die korrigierte theoretische Kurve.

In Fig. 1 sind außerdem noch die entsprechenden Kurven für eine einzige kompensierende Platte eingetragen. Man sieht, wie bis etwa zu $p = 25$ Proz. die Abweichung zwischen beiden Kurven nur unbeträchtlich bleibt; dafür wird hier oberhalb von 32 Proz. die Methode vollständig unbrauchbar, weil nun bei sehr schräger Inzidenz der Einfluß der Mehrfachreflexionen so schnell ansteigt, daß bei Schrägerstellung der Platte der Polarisationsgrad des durchgehenden Lichtes überhaupt nicht mehr wächst [1]).

Es wurden zunächst Lösungen von Eosin und Uranin in Glycerin bei Zimmertemperatur untersucht. Bekanntlich verlieren solche Farbstofflösungen bei sehr hoher Konzentration ihre Leuchtfähigkeit. Als Ausgangsprodukte dienten stark konzentrierte Lösungen, die aber in dünner Schicht in der Durchsicht noch deutliche Fluoreszenz erkennen ließen. Es waren das 150 mg Eosin bzw. 160 mg Uranin auf 1 g Glycerin. Diese Konzentrationen wurden willkürlich als 1 bezeichnet und durch Zusatz von reinem Glycerin schrittweise verdünnt; dabei nahm die Fluoreszenzhelligkeit zunächst stark zu, um bei größten Verdünnungen schließlich wieder unter die Grenze der Beobachtbarkeit herabzusinken. Der Polarisationsgrad war für die am stärksten konzentrierten Lösungen praktisch Null: Streifen erschienen im Gesichtsfeld der Savartplatten erst bei Schrägstellung der Glasplatten, und der Winkel, unter dem sie zuerst wahrnehmbar wurden, war derselbe, wie wenn das nur durch Farbfilter geschwächte natürliche Licht der Bogenlampe direkt zur Beobachtung gelangte. Erst von einer gewissen Konzentration ab wurde die Polarisation merklich, wuchs dann mit fortschreitender Verdünnung zunächst ziemlich stark und strebte schließlich einem Grenzwert zu. Tabelle 1 gibt solche Meßreihen für

---

[1]) Wood, meist mit einer oder höchstens zwei Platten arbeitend und überdies nur geringe Polarisationsgrade messend, hat größere Fehler vermieden; immerhin sind, wenn er für die Polarisation der D-Linienresonanz im Magnetfeld 30 Proz. angibt, dafür nur 26 Proz. einzusetzen. Größer sind schon die Fehler bei Dunoyer, der mit drei Platten für die Polarisation der Rubidiumdampf-Fluoreszenz 38 Proz. statt 30 Proz. errechnet.



je eine Eosin- und Uraninlösung, in Fig. 2 ist p als Funktion des lg $1/C$ für drei Glycerin-Uraninlösungen eingetragen.

Tabelle 1. Polarisationsgrad p des Fluoreszenzlichtes von Farbstofflösungen in Glycerin als Funktion der Konzentration C.

Eosin		Uranin	
C (in willkürlichen Einheiten)	p in Proz.	C (in willkürlichen Einheiten)	p in Proz.
1	?	1	0
$\frac{1}{5}$	7	$\frac{1}{2}$	?
$\frac{1}{10}$	9	$\frac{1}{4}$	4
$\frac{1}{50}$	15,5	$\frac{1}{8}$	5
$\frac{1}{100}$	16,5	$\frac{1}{16}$	6
$\frac{1}{500}$	20	$\frac{1}{32}$	10,5
$\frac{1}{1000}$	22	$\frac{1}{80}$	14
$\frac{1}{5000}$	23	$\frac{1}{240}$	21,5
$\frac{1}{20000}$	22,5 ?	$\frac{1}{800}$	22,5
		$\frac{1}{8000}$	24,5

Es ist nun leicht verständlich, warum Wawilow und Lewschin diese Abhängigkeit von der Konzentration übersahen, während sie umgekehrt bei Messungen an dünnen Gelatineplättchen eine Rolle spielen muß. Wawilow und Lewschin beobachteten die Fluoreszenz in einer Richtung senkrecht zum erregenden Strahl, dieser mußte also die Lösung eine längere Strecke ohne allzu große Schwächung durchlaufen, die Konzentrationen mußten sehr klein gewählt werden — sie lagen in der Tat bei etwa 10^{-2} mg pro Kubikzentimeter Glycerin, ungefähr entsprechend unserer Konzentration $\frac{1}{10000}$, waren also von einer Größenordnung, bei der auch nach unserer Erfahrung eine Änderung um eine Zehnerpotenz keinen wesentlichen Einfluß mehr hat. Dünne Gelatineschichten dagegen lassen eine seitliche Beobachtung nicht zu, und um in der Längsdurchsicht nicht gar zu kleine Absorption der erregenden Strahlung zu erhalten, muß man die Gelatine tiefer anfärben.

Man sieht, daß man nicht aus dem Verhalten zweier ungleicher Farbstofflösungen von beliebiger Konzentration generelle Schlüsse auf die Eigenschaften der gelösten Substanz ziehen darf. In einem gegebenen Lösungsmittel scheinen dagegen die Polarisationsgrade verschiedener Substanzen einem gemeinsamen Grenzwert zuzustreben — in Übereinstimmung mit den Angaben von Wawilow und Lewschin, die in ihrem zähesten Lösungsmittel für alle Farbstoffe den gleichen Polarisationsgrad von 35 Proz. fanden.

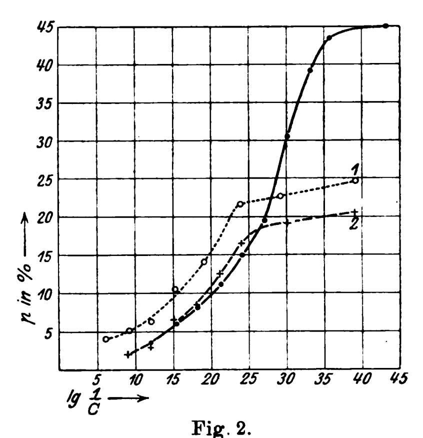


Fig. 2.
Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes von Uraninlösungen als Funktion der Konzentration C.

Tabelle 2. Uranin in ganz wasserfreiem Glycerin.

C	p	C	p	C	p	C	p
$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{32}$	6,5	$\frac{1}{256}$	15	$\frac{1}{2048}$	39,2
$\frac{1}{8}$	?	$\frac{1}{64}$	8,1	$\frac{1}{512}$	19,5	$\frac{1}{4100}$	43,5
$\frac{1}{16}$	3,2	$\frac{1}{128}$	11,1	$\frac{1}{1024}$	30,7	etwa $\frac{1}{20000}$	45

Der Höchstwert von p ist von Viskosität des Lösungsmittels, also z. B. von der Temperatur oder dem Wassergehalt des Glycerins abhängig; man kann nicht durch weiteres Heruntergehen mit der Konzentration den Polarisationsgrad der leichtflüssigeren Lösung auf denselben Wert steigern, den man in einer zäheren Lösung erreicht. Im übrigen aber ist der Einfluß der Konzentration in beiden Fällen ganz analog. — Kurve 2 in Fig. 2 zeigt die Ergebnisse einer Meßreihe, die mit einer etwas wasserreicheren Glycerinlösung gewonnen wurde.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Simon vom physikalisch-chemischen Institut erhielten wir schließlich auch noch Glycerin, das bis auf wenige Promille vollkommen wasserfrei war und das schon für das Auge sehr viel dickflüssiger wirkte als die käufliche sogenannte reine Ware. Die Zahlen der Tabelle 2 sowie Kurve 3 in Fig. 2 geben die Resultate für Lösungen von Uranin in diesem Glycerin wieder. Hier fällt auf, daß einerseits die maximalen Werte von p sehr viel höher liegen, als sie bisher je erreicht wurden, sie kommen mit 45 Proz. dem Wert von 50 Proz. schon sehr nahe, der für vollkommen anisotrope Resonatoren bei Fernhaltung jeder depolarisierenden Störung nach der klassischen Theorie zu erwarten wäre. Da dies im Widerspruch mit den Angaben von Wawilow und Lewschin steht, die auch in wasserfreiem Glycerin unter keinen Umständen mehr als $p = 35$ Proz. erhielten, wurde der Polarisationsgrad der betreffenden Lösungen auch noch nach einer anderen Methode, nämlich mit einem Cornuschen Polarimeter geprüft, und zwar mit genau demselben Ergebnis. Tatsächlich bildeten diese vergleichenden Messungen den Ausgangspunkt für die weiter oben mitgeteilte Korrektionsrechnung, welche bei der Messung mit kompensierenden Platten zu berücksichtigen ist. Andererseits ersieht man aus der Figur, daß Kurve 3 noch weit steiler abfällt als die beiden anderen und somit bei großen Konzentrationen der Polarisationsgrad noch kleiner wird als in den weniger zähen Lösungen [1]. Die Zerstörung der Polarisation durch zu geringe Viskosität des Lösungsmittels und durch zu hohe Konzentration sind also voneinander wesentlich unabhängig.

Nachdem dieses feststand, war nicht zu erwarten, daß in einer Lösung, deren p wegen großer Konzentration gering war, der Polarisationsgrad durch Abkühlung und die damit verbundene Vermehrung der Viskosität gesteigert werden könnte; wohl aber mußte, wie übrigens schon Wawilow und Lewschin gezeigt haben, eine solche Wirkung an verdünnteren Lösungen vorhanden sein. Für diese Beobachtungen wurde der mit der Uraninlösung gefüllte Trog in ein unversilbertes Dewargefäß eingesetzt, das entweder Wasser von Zimmertemperatur ($t = 20^0$) enthielt oder rings um den Trog herum mit Schnee bzw. CO_2-Schnee vollgepackt war; im letzteren Fall konnte die Temperatur

[1]) Während innerhalb einer Versuchsreihe die Werte der relativen Konzentrationen ziemlich genau sein dürften, können wir dasselbe für die Absolutwerte der Konzentration nicht beanspruchen, so daß also der Lage der drei Kurven gegeneinander kein allzu großes Gewicht beizulegen ist. Sie könnten z. B. sehr wohl durch Parallelverschiebung in ihren unteren Teilen fast ganz zur Deckung zu bringen sein.



durch ein unmittelbar an die Küvette anliegendes Pentanthermometer gemessen werden. Der Wert von p bei $+20^0$ kann als ungefähres Maß für die Konzentration der betreffenden Lösung dienen.

Tabelle 3.

Temperatur	$+20^0$	0^0	etwa -50^0
Polarisationsgrad in Proz.	4	—	4,7
	17	25	27
	20	—	32

Man sieht aus der zweiten Zeile der Tabelle 3, daß die Abkühlung von 0^0 auf -50^0 relativ nur noch sehr wenig ausmacht, während dabei doch das Glycerin aus einer noch gut tropfbaren Flüssigkeit sich in ein kaum noch plastisches Glas verwandelt, man sieht ferner aus der dritten Zeile der Tabelle — zu den Messungen diente die stark verdünnte Lösung in relativ wasserreichem Glycerin, die dem letzten Punkt der Kurve 2, Fig. 2 entspricht —, daß wenn schon durch das Einfrieren p stark zunimmt, nämlich von 20 auf 32 Proz., doch nicht im entferntesten die Werte erreicht werden, die man an der wasserfreien flüssigen Lösung bei Zimmertemperatur beobachtet. Das zeigt abermals, daß bei all ihrer Bedeutung für das Phänomen die Zähigkeit der Lösung allein nicht maßgebend ist; es spielen hier natürlich außerordentliche Komplikationen mit, z. B. die Frage danach, wie der Wassergehalt des Glycerins auf die Löslichkeit des Farbstoffes einwirkt, inwieweit die Farbstoffmoleküle bei Vorhandensein von Wassermolekülen sich zunächst an diese anlagern und mit ihnen etwa zum mindesten teilweise bei der Abkühlung ausfrieren usw. Auf jeden Fall aber scheint jetzt schon sicher zu stehen, daß wenn die Erhöhung des Polarisationsgrades durch Verminderung der molekularen Rotation erklärt werden soll, die letztere wohl bis zu einem gewissen Grade aber keineswegs vollkommen mit der makroskopisch gemessenen Zähigkeit parallel anwächst, denn diese muß in dem glasartig eingefrorenen wasserhaltigen Glycerin sicher größer sein als in der tropfbar flüssigen wasserfreien Lösung.

Sucht man nun nach einer Erklärung für den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Lösung und dem Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes, so ist zunächst festzustellen, daß dessen absolute Intensität, bezogen auf gleiche Molekülzahl, einen ganz analogen Gang aufweist: bei großer Verdünnung praktisch konstant, sinkt sie mit wachsender Konzentration, um bei den größten Konzentrationen ganz zu verschwinden. Daß in den von uns untersuchten konzentriertesten

Lösungen, an denen sich keine Polarisation mehr messen ließ, doch noch deutliches Leuchten zu beobachten war, ist für diese Parallelität ohne Belang, weil relativ geringe Lichtintensitäten sehr viel leichter nachzuweisen sind als sehr kleine Polarisationsgrade. Man kann also wohl annehmen, daß die gleiche Art von Störungen, welche die Leuchtfähigkeit an sich vermindern, auch depolarisierend wirken — und diese Störungen wachsen mit zunehmender Dichte der leuchtfähigen Moleküle. Die sehr naheliegende Analogie mit der Resonanzstrahlung der Gase ist vermutlich doch nur äußerlich; auch dort wird durch Vergrößerung der Dampfdichte die Leuchtintensität herabgesetzt, eventuell vorhandene Polarisation wird zerstört. Verursacht wird das vorzüglich durch „Zusammenstöße zweiter Art“, bei denen angeregte Atome ihre Anregungsenergie auf andere Atome übertragen, entweder diese ihrerseits in angeregten Zustand versetzend oder die Anregungsenergie in kinetische Wärmeenergie verwandelnd. Ein derartiger Vorgang ist bei den Farbstofflösungen kaum vorstellbar, denn auch bei großer Verdünnung der leuchtfähigen Moleküle sind doch immer die Moleküle des Lösungsmittels in unverminderter Zahl vorhanden — Zusatz fremder Moleküle wirkt aber bei Gasen für die Zusammenstöße zweiter Art wesentlich wie eine Erhöhung der Dampfdichte der fluoreszierenden Moleküle. Neben den Stößen zweiter Art kommt für die Resonanzstrahlung noch als schwächend und depolarisierend die Reabsorption der Strahlung in anderen Dampfatomen in Betracht. Schon bei der Bandenemission mehratomiger Moleküle, etwa des Joddampfes, spielt diese keine Rolle mehr. Immerhin könnte sie bei der bereits in der Einleitung erwähnten teilweisen Überschneidung der Absorptions- und Emissionsbanden fluoreszierender Farbstofflösungen zu berücksichtigen sein. Denn bei jeder Erregung tritt eine teilweise Depolarisation auf, gelangt also das primäre Fluoreszenzlicht nicht direkt ans Auge, sondern wird es unterwegs absorbiert, um zu abermaliger Fluoreszenzemission Veranlassung zu geben, so müßte die Depolarisation damit zunehmen, und die Wahrscheinlichkeit hierfür ist desto größer, je größer die Konzentration ist. Wir glauben auch einen Anhalt dafür zu besitzen, daß wirklich ein derartiger Effekt existiert. Untersucht man nämlich Lösungen gleicher nicht zu großer Konzentration von wachsender Schichtdicke, so nimmt der Polarisationsgrad, wenn auch nicht sehr beträchtlich, so doch in sicher nachweisbarem Maße ab, was nur durch sekundäre Ursachen der erwähnten Art verschuldet sein kann. Quantitative Untersuchungen hierüber sind noch im Gange.

Um diese Frage weiter zu erörtern, wurde der Einfluß andersartiger fluoreszierender Moleküle auf die Polarisation der Uranin-

fluoreszenz untersucht; damit derartige Beobachtungen angestellt werden können, muß die zweite Substanz so gewählt werden, daß ihre Absorptions- sowohl als ihre Lumineszenzbanden hinreichend von der entsprechenden Bande des Uranins getrennt sind. Als in diesem Sinne geeignet erwiesen sich Umbelliferon mit mehr nach dem Violett, und Rhodamin B extra mit sehr weit im Rot gelegenem Fluoreszenzspektrum. Eine ziemlich stark konzentrierte Lösung von Umbelliferon (etwa 3 mg auf 1 g Glycerin) zeigte bei einem Polarisationsgrad von 7,5 Proz. mäßig starke hellblaue Fluoreszenz, die durch ein für die grünliche Uraninfluoreszenz noch gut durchlässiges Rotfilter vollkommen vom Auge abgeblendet wurde. Bei Verdünnung dieser Umbelliferonlösung mit Glycerin wuchs ihr Polarisationsgrad in der üblichen Weise. Der konzentrierten Umbelliferonlösung wurde nun so viel Uranin zugesetzt, daß diese neue Lösung — abgesehen vom Umbelliferongehalt — jeweils die Glycerin-Uraninkonzentration besaß, die früher (Tab. 1) mit $\frac{1}{80}$ bzw. $\frac{1}{800}$ bezeichnet wurde und der also die Polarisationsgrade 14 bzw. 22,5 entsprachen; in den umbelliferonhaltigen Lösungen aber wurde auch für die Uraninfluoreszenz hinter Rotfilter $p = 7$ bzw. $p = 8$ gefunden, also innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche Wert wie für die Umbelliferonfluoreszenz. Andererseits stieg in einer Lösung von Rhodamin B, deren Polarisation wegen zu hoher Konzentration kaum mehr erkennbar war, der Polarisationsgrad bei Zusatz von ein wenig Uranin sofort auf etwa 20 Proz. — hier war die Uraninfluoreszenz zwar nicht spektral auszufiltern, aber durch ihre sehr viel größere Intensität bei weitem vorherrschend. Nun liegen gegenüber den Uraninbanden die des Umbelliferon nach kürzeren, die des Rhodamin nach längeren Wellenlängen, so daß also das Lumineszenzlicht des einen die Fluoreszenz des Uranin zu erregen vermag, die des anderen nicht, und damit könnten die zuletzt beschriebenen Versuche in dem Sinne gedeutet werden, als rühre die Depolarisation bei hoher Konzentration von sekundärer Fluoreszenzerregung her.

Aber wenn ein solcher Effekt auch sicher vorhanden sein dürfte, glauben wir doch bestimmt aus einer Reihe von Gründen nicht, daß er die Hauptursache des Phänomens ist. Einmal müßte dann, da ja stets nur der kurzwellige Teil des Emissionsspektrums merklich reabsorbiert wird und somit der langwelligere Teil, auch soweit er direkt durch die Primärstrahlung erregt wird, vollständig ans Auge des Beobachters gelangt, dieser sehr viel weniger stark depolarisiert werden, was tatsächlich nicht der Fall ist. Man vergleiche hierzu



das bereits in der Einleitung Gesagte. Wenn man ferner zwei dünne Gelatineschichten, die eine sehr konzentriert, die andere nur leicht angefärbt, dicht aufeinander liegend derartig in den Strahlengang bringt, daß die letztere der Primärlichtquelle zugewandt ist, so ist die Depolarisation eine relativ sehr geringe, nicht wesentlich größer als es dem Anteil der zweiten konzentrierten Schicht an der primär erregten Gesamtemission entspricht. Ein analoger Versuch läßt sich auch an der konzentrierten Umbelliferonlösung mit geringem Uraninzusatz anstellen: beobachtet man den Strahlengang in einem Trog von größerer Dicke, so ist die blaue Umbelliferonlumineszenz wegen der großen Absorption der sie erregenden Strahlen auf eine ganz kurze Strecke nahe der Eintrittsstelle beschränkt, und von diesem bläulichen Licht angeregt, leuchtet wohl die ganze Flüssigkeit schwach im grünlichen Uraninlicht; von einer ganz anderen Größenordnung hell und scharf begrenzt bleibt aber die typische Uraninfluoreszenz entlang dem ganzen erregenden Strahl, dessen für die Uraninerregung wirksamen spektralen Bestandteile von Umbelliferen kaum geschwächt werden. Und auch die zuletzt mitgeteilten Beobachtungen an Rhodaminlösungen sind hier von Interesse. Das von uns verwandte Kahlbaumsche [1]) Rhodamin B gibt nämlich in Glycerin selbst bei recht kleinen Konzentrationen, wo die Reabsorption sicher keine Rolle mehr spielen kann, kaum merklich polarisierte Fluoreszenz, erst bei äußerster Verdünnung steigt dann der Polarisationsgrad in der sonst üblichen Weise. In den erwähnten Versuchen haben wir, um die Uraninfluoreszenz nicht zu sehr zu verdecken eine solche ziemlich verdünnte Rhodaminlösung verwandt. Warum sich verschiedene Substanzen quantitativ so ungleich verhalten, vermögen wir ebensowenig zu erklären, wie für den gesamten Komplex von Phänomenen eine zusammenfassende Deutung zu geben. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Vernichtung der Leuchtfähigkeit selbst in konzentrierten Lösungen wohl teilweise, aber sicher nicht ganz durch Reabsorption zu erklären ist; denn die Fluoreszenz, die sich mit steigender Konzen-

[1]) Das quantitative Verhalten der einzelnen Farbstoffe scheint außerordentlich von noch gar nicht zu übersehenden Umständen abzuhängen; um reproduzierbare Resultate zu erhalten, muß man daher mit sehr wohl definierten Substanzen arbeiten. So finden Wawilow und Lewschin für Erytrosin von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ziemlich unabhängig von Art und Zähigkeit des Lösungsmittels, auch in Wasser, $p > 30$ Proz.; an Erytrosin von Kahlbaum dagegen erhielten wir in Wasser von Zimmertemperatur $p =$ etwa 7,5, diesen Wert aber ebenfalls von Konzentration und Schichtdicke unbeeinflußt. Erwähnt sei, daß wir an wässerigen Uraninlösungen von Zimmertemperatur auch bei äußerster Verdünnung keine Polarisation erkennen konnten.

tration zunächst immer mehr auf eine dünne Schicht zusammenzieht, verschwindet schließlich vollständig und ist dann auch von der Seite, auf der die erregende Strahlung eintritt nicht mehr wahrzunehmen. Äußerlich ist dieses wiederum vollständig analog mit dem Verhalten der Resonanzstrahlung etwa des Hg bei wachsender Dampfdichte.

Zusammenfassung. 1. Bei der Messung von Polarisationsgraden mit Hilfe eines kompensierenden Glasplattensatzes kann, wenn es sich um stärkere Polarisation handelt, nicht die übliche einfache Formel angewandt werden, sondern diese bedarf wegen des Einflusses der Mehrfachreflexionen einer schnell wachsenden Korrektion.

2. Der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes von Farbstoffen in zähen Lösungsmitteln bei polarisierter Erregung ist stark von der Konzentration abhängig: er sinkt in sehr konzentrierten Lösungen praktisch auf Null und strebt in verdünnten Lösungen einem oberen Grenzwert zu, der von der Zähigkeit des Lösungsmittels abhängt.

3. In ganz wasserfreiem Glycerin wurde ein Polarisationsgrad von 45 Proz. erreicht; in wasserhaltigen Lösungen konnte auch bei tiefen Temperaturen, wobei die Zähigkeit scheinbar viel größer wird, ein derartig hoher Polarisationsgrad nie gemessen werden.

4. Es werden die Gründe diskutiert, warum die Depolarisation bei hohen Konzentrationen nicht durch Reabsorption in der Lösung verursacht werden kann wie bei der Resonanzstrahlung von Gasen; sondern es müssen noch nicht weiter zu erklärende Störungen durch die zu dicht benachbarten leuchtfähigen Moleküle angenommen werden.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, März 1924.

Über das Tyndallphänomen.

Von **Antonio Carrelli** in Neapel.

(Eingegangen am 24. März 1924.)

Bei Durchstrahlung eines trüben Mediums mit polarisiertem Licht wird neben dem normalen Tyndalleffekt, dessen Intensität ihr Maximum in Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor des Primärstrahles besitzt, noch eine weitere tertiäre zerstreute Strahlung in Richtung des elektrischen Vektors des Primärstrahles beobachtet; diese Strahlung ist beträchtlich kurzwelliger als der eigentliche Tyndalleffekt und ihr elektrischer Vektor schwingt parallel zur Richtung des Primärstrahles.

In dieser Arbeit beschränke ich mich darauf, auf eine wichtige Eigentümlichkeit des Tyndallphänomens hinzuweisen, die fast immer von den verschiedenen Autoren vernachlässigt wird. Tyndall bemerkte, daß bei Beleuchtung eines trüben Mittels mit natürlichem Lichte und bei Beobachtung in der Ebene senkrecht zum Primärstrahl das zerstreute Licht senkrecht zur Richtung des primären Lichtbündels vollständig polarisiert ist, solange die Größe und die Konzentration der Körnchen nicht zu groß wird; anderen Falles wird das zerstreute Licht durch ein Nicol mit elektrischem Vektor senkrecht zur Richtung des primären Lichtbündels nicht mehr ganz ausgelöscht. Es bleibt dann ein Rest von Licht übrig, das reicher an Strahlung von kleinen Wellenlängen ist. Tyndall nannte es „residual blue“. Lord Rayleigh, der das Problem theoretisch behandelte, kam zu dem Schluß, daß, wenn man die Lösung mit polarisiertem Licht durchleuchtet, man bei Beobachtung in Richtung des elektrischen Vektors des Primärstrahles zerstreutes Licht, von schon zerstreutem Licht herrührend und daher reicher an Strahlung von kleineren Wellenlängen, wahrnehmen müßte, und solches Licht müßte gänzlich polarisiert sein mit elektrischem Vektor parallel zur Richtung des primären Lichtbündels. Bei seinen Versuchen jedoch benutzte er natürliches Licht und begnügte sich damit, das zerstreute Licht durch ein Nicol zu beobachten. Die neueren Autoren behandeln andere Probleme und nehmen sich vor, die Parameter der Teilchen im Tyndallphänomen herauszufinden.

Ich habe die Frage vom makroskopischen Standpunkt aus betrachten wollen und habe das Phänomen in kolloidalen Lösungen bei Beleuchtung mit polarisiertem Licht und Beobachtung in verschiedenen Richtungen analysiert. Als zerstreuendes Mittel benutzte ich, wie schon Tyndall und Lord Rayleigh, eine durch Zusatz einiger Tropfen



Schwefelsäure getrübte wässerige Lösung von Natriumhyposulfit. Dadurch genießt man den Vorteil, mit der Zeit wechselnde Körnchen zu erzielen, und unter Zusatz von Ammoniak kann der Niederschlag des Schwefels nach Belieben aufgehalten werden. Die Strahlung einer Bogenlampe ging durch ein auf einem graduierten horizontalen Kreis drehbares Nicol hindurch und fiel dann auf die freie Oberfläche der Lösung. Die Lage der Polarisationsebene konnte nach Belieben verändert werden, so daß, wenn man in der Richtung senkrecht zum Primärstrahl beobachtete, man nach Belieben die Emission durch Zerstreuung senkrecht oder parallel zum elektrischen Vektor des durchgehenden Lichtbündels erhalten konnte. Folgendes kann man aus der nach dieser Methode ausgeführten Analyse feststellen: In den Anfangsstadien des Niederschlages (kleine und nicht zahlreiche Körnchen) ist das in normaler Richtung zum elektrischen Vektor zerstreute Licht schwach und von bläulicher Färbung; in der Richtung parallel zum elektrischen Vektor ist keine wahrnehmbare Emission zu erkennen. Nach und nach, wenn die Größe und die Zahl der Körnchen zunimmt, beobachtet man in der ersten Richtung eine allmählich stärker werdende Emission, und dieses Licht ist, wie bekannt, vollständig polarisiert. Aber auch bei Beobachtung in der Richtung des primären Lichtvektors wird eine bedeutende Emission gefunden, obwohl nicht so intensiv wie die andere und reichhaltiger an violettem Licht als diese. Ich habe mich überzeugen können, daß sie immer polarisiert ist, und zwar mit ihrem elektrischen Vektor parallel zur Richtung der Fortpflanzung des anregenden Lichtbündels. Wenn man die Konzentration noch weiter steigert, so ist die Polarisation nicht mehr vollständig. Ich habe denselben Vorgang — nur mit geringen Veränderungen in der Intensität, besonders bei farbigen Substanzen — für zahlreiche in Wasser aufgelöste Stoffe, wie drei Arten Gummi, Kolophonium, Gelatine, Nickelschwefel, beobachten können, und man kann behaupten, daß die Emission in der Richtung des primären Lichtvektors, die parallel zur Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahles polarisiert ist, ein Phänomen von größerer Bedeutung darstellt, als die Spur von Depolarisation, die in dem mit polarisiertem Lichte angestellten Versuche von der Anisotropie der Körnchen abhängig ist.

Zur Erklärung der Erscheinung muß man sich vergegenwärtigen, daß, wenn die Größe und die Konzentration der Körnchen bedeutend ist, das zerstreute Licht ein sekundäres Phänomen veranlaßt, das man in diesem Falle leicht beobachten kann. Nun hängt das Phänomen der Zerstreuung von dem Umstand ab, daß das von den Wellen durchflutete Medium nicht homogen ist und folglich Anlaß gibt zu einem

System von zerstreuten Wellen, die sich mit bestimmter Polarisation und nach bestimmten Gesetzen ausbreiten. Nennen wir Z die Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahles und X die Richtung seines elektrischen Vektors; in der Richtung Y ist das zerstreute Licht mit elektrischem Vektor parallel zu X polarisiert und nur in der Richtung X wird dieser erste Effekt keine Emission hervorrufen. Aber die Betrachtung dieser Emission des primären Tyndalleffekts erschöpft nicht vollständig das in Frage stehende Problem, denn wenn die Veränderungen der optischen Parameter an den verschiedenen Stellen des Systems größer sind, so ist die Intensität dieses primär zerstreuten Lichtes so bedeutend, daß sie zum Ausgangspunkt weiterer Zerstreuung wird: es muß ein sekundärer Effekt eben mit dieser Emission zusammenhängend auftreten. Diesen Effekt kann man nur in der Richtung, in welcher der primäre Effekt verschwindet, beobachten, und so muß sich eine Zerstreuung längs der X-Achse ergeben. Das ist, wie schon gesagt, dadurch bedingt, daß das Mittel nach allen Richtungen hin von abgebeugten Wellen durchzogen wird.

Welches wird nun die Richtung des elektrischen Lichtvektors des zerstreuten Lichtes längs X sein? Da für das in der Richtung Y zerstreute Licht der elektrische Vektor parallel zu dem des erregenden Lichtes, also senkrecht zur Richtung der Lichtfortpflanzung und parallel zur Richtung X liegt, in welcher es keine Emission gibt, darf man folgerichtig annehmen, daß der elektrische Vektor der sich längs X fortpflanzenden Energie auch wieder senkrecht zu der Richtung der primär zerstreuten Wellen, die jene weitere Zerstreuung bedingen, orientiert sein muß, und weiter parallel zu einer Richtung, in welcher wegen primären Effekts keine Emission stattfindet. Aber in einer Ebene senkrecht zur X-Achse gibt es nur eine Richtung, die diese beiden Bedingungen erfüllt, eben jene parallel zur Z-Achse; diese Richtung steht sowohl normal zur Richtung Y, in der man das Maximum der primären Emission vorfindet, als sie auch die einzige unter jenen der betreffenden Ebene ist, längs welcher man kein primär zerstreutes Licht hat, da es die Richtung der Fortpflanzung des primären Lichtbündels ist. In der Tat ist das längs der Y-Achse emittierte Licht gemäß den experimentellen Ergebnissen parallel zur Z-Achse vollkommen polarisiert. Wenn man ferner die Gültigkeit von Lord Rayleighs Gesetz über die Verteilung der Intensität annimmt, zeigt es sich deutlich, wie Lord Rayleigh schon feststellte, daß die relative Intensität des residual blue proportional $1/\lambda^8$ sein muß.

Es muß schließlich noch erwähnt werden, daß man bei diesem Effekt eine Anwendung des Prinzips der Symmetrie von Curie an-

trifft, weil die Symmetrie der Ursache in den Ergebnissen wiederkehrt. Die Ursache ist in der Tat in diesem Fall ein polarisiertes Lichtbündel, das als Symmetrieelement eine polare Achse: Richtung der Lichtfortpflanzung und zwei verschiedene Ebenen, die des elektrischen und die des magnetischen Vektors hat. Solche Elemente findet man auch in der von mir analysierten Emission wieder, indem diese in zwei Ebenen gänzlich verschieden ist. Die Polarität der Achse ist hier dadurch gekennzeichnet, daß die Qualität des zerstreuten Lichtes von der Dicke der durchleuchteten Schicht abhängt. Das von einem polarisierten Lichtbündel durchleuchtete heterogene Medium besitzt somit infolge des Tyndallphänomens in seinem optischen Verhalten die Symmetrie eines Kristalls der pyramidalen Klasse des rhombischen Systems.

Physikalisches Institut der Universität Neapel, März 1924.

Strahlungsgesetz und Intensität von Mehrfachlinien.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Eingegangen am 25. März 1924.)

Die Messungen der Intensität von mehrfachen Spektrallinien ist von Burger und Dorgelo in einigen einfachen Regeln zusammengefaßt worden. In dieser Arbeit werden die Intensitäten in Beziehung gebracht zu dem statistischen Gewichte der Zustände und zu dem Begriffe Aus- und Einstrahlungswahrscheinlichkeit, welche von Einstein in die Strahlungstheorie eingeführt worden sind. Die genannten Regeln, betreffend die Intensitäten, sind dann als eine einfache Beziehung zwischen den Ausstrahlungswahrscheinlichkeiten (bzw. Einstrahlungswahrscheinlichkeiten) zu verstehen.

1. Die Messung der Intensität der Komponenten von mehrfachen Spektrallinien [1]) hat zu Resultaten geführt, die in einfacher Form in einigen empirischen Regeln zusammengefaßt werden können [2]). Die theoretische Bedeutung dieser Regeln soll in dieser Arbeit behandelt werden. Vorläufig nehmen wir an, daß die Frequenzen der Komponenten einer Mehrfachlinie nur sehr wenig verschieden sind und als gleich betrachtet werden können.

Wir denken uns Atome, die mehrfache Spektrallinien emittieren, z. B. Alkaliatome, die mit schwarzer Strahlung im Gleichgewicht sein können. In der Hauptserie entstehen die Doppellinien, wenn ein Atom aus dem Zustand p_1 bzw. p_2 in den Zustand s fällt. Wir nehmen an, daß die Intensitäten der Linien sp_1 und sp_2, welche dabei emittiert werden, das Verhältnis 2 : 1 haben, wie es für diese Linien im Flamm- und Bogenspektrum gefunden ist. Zum richtigen Verständnis dieses Intensitätsverhältnisses bemerken wir, daß die Intensität i einer Spektrallinie das Produkt dreier Faktoren ist. Sei N die Zahl der Atome, welche sich in einem Zustande befinden, der für die betreffende Emission Anfangszustand ist, und sei $A\,dt$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom aus diesem Anfangszustand durch Emission der betreffenden Spektrallinie in einen anderen Zustand übergeht, so ist:

$$i = h\nu . NA \tag{1}$$

die Intensität dieser Spektrallinie. Da die Werte von ν für die verschiedenen Komponenten der Mehrfachlinie als gleich angenommen werden, so sind die verschiedenen Werte von i zurückzuführen auf

[1]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **22**, 170, 1924.

[2]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ebenda **23**, 258, 1924.



einen Unterschied von N und A für diese Komponenten. Für die Zahl N der Atome in einem bestimmten Zustande wenden wir, da wir einen Zustand vom Strahlungsgleichgewicht betrachten, das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz an. Bezeichnen wir mit ε die Energie des Zustandes und mit g sein statistisches Gewicht und sei C eine belanglose Konstante, so gilt nach diesem Gesetz:

$$N = C g e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{2}$$

Wir betrachten aber vorläufig nur Zustände von fast derselben Energie, also ist N proportional dem Gewicht g [1]). Die Intensität einer Spektrallinie ist daher proportional dem Produkt gA von Gewicht und Übergangswahrscheinlichkeit. Das Verhältnis 2:1 der Intensitäten der Linien sp_1 und sp_2 bedeutet also, daß das Produkt gA für beide Linien dieses Verhältnis hat.

Für das statistische Gewicht kann man ganzzahlige Relationen erwarten. Man kann g betrachten als die Zahl der Möglichkeiten zur Realisierung des Zustandes des Atoms, und hat zur Bestimmung dieser Zahl die Wirkung eines äußeren Feldes zur Hilfe genommen. Bekanntlich gibt es bestimmte quantenhaft orientierte Lagen, welche ein Atom in einem Felde, z. B. in einem Magnetfelde einnehmen kann, und die Zahl ist proportional dem totalen Impulsmomente des Atoms, falls man $h/2\pi$ als Einheit wählt. Das Gewicht g ist also proportional dem Impulsmoment des Atoms und für diese Größe hat man schon früher eine Beziehung zur inneren Quantenzahl angenommen [2]). Wir nehmen an, daß die inneren Quantenzahlen, die für die Intensitäten von Komplexstrukturen maßgebend sind, das Impulsmoment des Atoms und daher auch das statistische Gewicht angeben [3]). Für die Hauptserie verhalten sich also die statistischen Gewichte der Zustände p_1 und p_2 wie 2:1; dies Verhältnis ist es, das die Intensitäten bestimmt. Hieraus folgt aber die wichtige Eigenschaft der Wahrscheinlichkeiten A:

Die Wahrscheinlichkeiten eines spontanen Überganges vom Zustand p_1 nach s und von p_2 nach s sind gleich; die Übergangswahrscheinlichkeit ist von der inneren Quantenzahl unabhängig.

Wenden wir uns nun zu den Linien, welche Übergängen von dem gleichen Anfangszustande in verschiedene Endzustände ent-

---

[1]) Auch wenn kein Gleichgewicht existiert, ist die Konzentration eines Zustandes in erster Instanz durch sein statistisches Gewicht gegeben.

[2]) Die Zahl der verschiedenen möglichen Lagen ist bei Gebrauch der Sommerfeldschen und der Landéschen inneren Quantenzahlen dieselbe.

[3]) Herr Prof. Sommerfeld hat schon vor einiger Zeit brieflich hierauf hingewiesen.

sprechen, z. B. die Linien der scharfen Nebenserie $p_1 s$ und $p_2 s$, deren Intensitäten sich wie 2:1 verhalten. Hier können keine Konzentrationen der emittierenden Atomarten die Intensitäten erklären; das Intensitätsverhältnis ist gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der Atome im Endzustand. Die Anzahl der Atome in den Endzuständen p_1 und p_2 sind aber für die Absorption der Linien $p_1 s$ und $p_2 s$ maßgebend, und es ist daher angebracht, die Beziehung zwischen der Ausstrahlungswahrscheinlichkeit A und der Absorptionswahrscheinlichkeit B zu verwenden. In seiner bekannten Arbeit über das Strahlungsgesetz hat Einstein[1]) gezeigt, daß ein Atom, das in zwei Zuständen 1 und 2 bestehen kann, nur dann mit Strahlung im Gleichgewicht sein kann, wenn für A und B und die Gewichte g_1 und g_2 die nachfolgende Gleichung besteht:

$$g_1 A = \frac{8\pi}{c^3} h \nu^3 B g_2. \tag{3}$$

g_1 ist das Gewicht vom Anfangszustand, g_2 vom Endzustand. Für uns ist wichtig, daß die Produkte $g_1 A$ und $g_2 B$ proportional sind. Das erste Produkt gibt die Intensität der Emissionslinie an und das Verhältnis 2:1 dieser Linien ist also auch das Verhältnis von $g_2 B$ für die Absorptionslinien $p_1 s$ und $p_2 s$. Die Zahl der Absorptionsakte, welche von p_1 bzw. p_2 nach s führen, verhalten sich nach Einstein bei derselben Strahlungsdichte wie die Produkte $g_2 B$. Die Gewichte g_2 der Zustände p_1 und p_2 verhalten sich wie die inneren Quantenzahlen, d. h. wie 2:1, also sind die Einstrahlungskonstanten B gleich. Die Wahrscheinlichkeit B, um von einem Zustande p durch Einstrahlung in einen ebensolchen Zustand s überzugehen, ist von der inneren Quantenzahl des Anfangszustandes unabhängig.

Wir betrachten jetzt eine beliebige Mehrfachlinie, deren Komponenten Übergänge darstellen zwischen verschiedenen Anfangs- und Endzuständen des Atoms. Die Messung hat gelehrt, daß die Intensitäten dann eine einfache Gesetzmäßigkeit zeigen, welche auch als Eigenschaft der Sprungzahlen betrachtet werden kann:

Die totale Zahl der Sprünge von einem Anfangszustande nach mehreren Endzuständen, welche nur in ihrer inneren Quantenzahl unterschieden sind, ist der inneren Quantenzahl des Anfangszustandes proportional (A).

Die totale Zahl der Sprünge aus mehreren Anfangszuständen, welche nur in ihren inneren Quantenzahlen unterschieden sind, ist der inneren Quantenzahl des Endzustandes proportional [B][2]).

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917.
[2]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, l. c., Regel III und IV.



Die erste dieser Regeln führt uns zu der Folgerung, daß die Summe der Produkte gA für ein bestimmtes Anfangsniveau mit der inneren Quantenzahl dieses Niveaus proportional ist. Da aber g gerade mit dieser Zahl identifiziert werden muß, so folgt:

Die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten A von einem Anfangsniveau nach verschiedenen Endniveaus, die sich nur durch ihre innere Quantenzahl unterscheiden, ist von der inneren Quantenzahl des Anfangsniveaus unabhängig.

Eine ähnliche Regel läßt sich aus (B) ableiten, wenn man die Beziehung (3) verwendet, die ausdrückt, daß Strahlungsgleichgewicht von den betrachteten Atomen und schwarzer Strahlung möglich sein muß. Die Sprungzahlen, von denen (B) spricht, sind die Produkte $g_1 A$, und diese sind nach (3) durch die Produkte $g_2 B$ zu ersetzen. So bekommt man für die totale Sprungzahl von verschiedenen Niveaus nach einem anderen eine Summe von konstantem B, multipliziert mit dem gemeinsamen Gewicht g_2 des unteren Niveaus. Da dieses Gewicht mit der inneren Quantenzahl des Niveaus identisch ist, und die Summe der Intensitäten nach (B) mit der inneren Quantenzahl proportional ist, so folgt:

Die Summe der Einstrahlungswahrscheinlichkeiten B von einem Niveau nach verschiedenen höheren Niveaus, die nur durch ihre inneren Quantenzahlen verschieden sind, ist von der inneren Quantenzahl des energieärmeren Anfangsniveaus unabhängig.

Um die Beziehungen, die wir gefunden haben, formelmäßig auszudrücken, bezeichnen wir die inneren Quantenzahlen der Anfangsniveaus mit j und die der unteren Niveaus mit l; es seien g_j und g_l die Gewichte der Zustände mit diesen Quantenzahlen. Die Intensität einer Emissionslinie ist dann proportional $g_j A_{jl}$, und zwischen den Emissions- und Absorptionskonstanten A_{jl} und B_{lj} und derselben Komponente besteht nach (3) die Beziehung:

$$g_j A_{jl} = \frac{8\pi}{c^3} h \nu^3 g_l B_{lj}. \tag{3a}$$

Die Frequenz ν ist in erster Näherung von den inneren Quantenzahlen j und l unabhängig und ist durch die totale Quantenzahl n und die azimutale Quantenzahl k bestimmt. Wir haben nun gefunden, daß die Summe:

$$A = \sum_l A_{jl}, \tag{4}$$

ausgedehnt über alle Werte von l, die möglich sind, von l unabhängig ist. Es ist also A eine Emissionskonstante, die für die ganze Mehrfachlinie charakteristisch ist; A ist die Wahrscheinlichkeit, daß



eine Emission stattfindet von einem der höheren Niveaus nach irgend einem der unteren.

Ebenso ist:

$$B = \sum_j B_{lj} \tag{5}$$

unabhängig von l und hat die Bedeutung einer Absorptionskonstante, die für die ganze Mehrfachlinie charakteristisch ist, ohne Hinsicht auf die Komplexstruktur.

Aus (3a) folgt durch zweifache Summation nach j und l:

$$A \sum_j g_j = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 B \sum_l g_l. \tag{6}$$

Bezeichnet man noch $\sum_j g_j$ mit g_1 und $\sum_l g_l$ mit g_2, so bekommt man wieder die Beziehung (3), die für eine einfache Linie gilt. g_1 und g_2 sind die totalen statistischen Gewichte von Anfangs- und Endzustand, und diese bestimmen für eine Mehrfachlinie das Verhältnis von A und B in derselben Weise, wie die Gewichte der einfachen Niveaus für eine einfache Linie. Man kann von der Trennung der oberen bzw. unteren Niveaus abstrahieren und die Mehrfachlinie als eine einfache Linie betrachten; es gilt dann für sie dieselbe Formel (3).

Die modellgemäße Erklärung der behandelten Eigenschaften der Emissions- und Absorptionskonstanten ist uns zurzeit noch nicht möglich. Nur in einem Falle ist eine qualitative Erklärung möglich. Wenn ein Atom aus zwei verschiedenen Zuständen p_1 und p_2 in den Zustand s zurückfallen kann, ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges von der inneren Quantenzahl unabhängig. Betrachtet man nun die Bahnen des Leuchtelektrons in den Zuständen p_1 und p_2, so müssen sie sehr ähnlich sein. Der Rumpf ist, wie man annimmt, in beiden Zuständen zwar anders orientiert, aber hat dieselbe Struktur; die Bahn des Leuchtelektrons muß daher, wenigstens annähernd, dieselbe Form haben. Wird die Bewegung des Leuchtelektrons harmonisch analysiert, so bekommt man also für p_1 und p_2 dieselben Koeffizienten und es ist korrespondenzgemäß zu erwarten, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten nach demselben Zustand s für p_1 und p_2 dieselben sein sollen.

Eine Verallgemeinerung dieses Gedankens für den komplizierteren Fall, in dem Anfangs- und Endniveau mehrfach sind, zeigt, daß die totale „Explosionswahrscheinlichkeit“ [1]) von der inneren Quantenzahl unabhängig ist. Korrespondenzgemäß bedeutet das, daß die Fourierschen Koeffizienten der Anfangsbahn, die für die verschiedenen Anfangs-

[1]) Mit Explosion wird nicht ein Auseinanderfallen gemeint, sondern ein Labilwerden und Zusammenbrechen der bestehenden Konfiguration.

niveaus gleiche Gestalt und daher gleiche Fouriersche Koeffizienten hat, für die totale Explosionswahrscheinlichkeit des Atoms maßgebend ist; die Endbahn bestimmt in einer bis jetzt unbekannten Weise das weitere Schicksal des explodierten Atoms.

2. Im vorangehenden haben wir angenommen, daß die Trennung der mehrfachen Niveaus so gering war, daß die Frequenzen der Komponenten gleich genommen werden konnten. Wir lassen nun diese Annahme fallen und schreiben daher für Gleichung (6):

$$g_j A_{jl} = \frac{8\pi}{c^3} h \nu_{jl}^3 g_l B_{lj}. \tag{6a}$$

Leider bestehen noch keine sicheren experimentellen Daten für die Intensitäten von Komplexstrukturen mit weiter Trennung, und daher beschränken wir uns auf den Fall der scharfen Nebenserie ps, in dem der Index j nur eines Wertes fähig ist. Die beiden Glieder von (6a) geben die Sprungzahl der Komponenten, und diese wäre bekannt, wenn man die Absorptionskonstante B für die Zustände p_1 und p_2 berechnen könnte, denn die Gewichte g_l sind schon bekannt. Nun läßt sich die Absorptionswahrscheinlichkeit zwar nicht mit Sicherheit angeben, aber folgende Überlegung kann uns doch etwas über diese Größe lehren.

Sei ϱ die Strahlungsdichte, dann ist:

$$\varrho B d t$$

die Wahrscheinlichkeit einer Absorption in der Zeit dt. Zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit stellen wir uns auf die Basis der Lichtquanten und bemerken, daß die Absorption stattfindet, wenn ein Atom von einem Lichtquant getroffen wird und überdies das Lichtquant aufnimmt. Die Wahrscheinlichkeit ω des letzten Ereignisses kann von dem Bau des Atoms und von seiner Lage abhängen. Wir nehmen aber an, daß ω nicht von der inneren Quantenzahl des vom Lichtquant getroffenen Atoms abhängt. Sei n die Zahl der Quanten von der betreffenden Frequenz, so ist die Wahrscheinlichkeit eines Treffens von Quant und Atom proportional n und proportional einer Größe, die mit der Wirkungssphäre des Lichtquants zusammenhängt und gleich $\lambda^2 = \frac{c^2}{\nu^2}$ gesetzt werden kann[1]). Sei C ein von der Frequenz unabhängiger Faktor, so bekommt man:

$$\varrho B = C n \lambda^2. \tag{7}$$

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. 20, 345, 1924.



Da die Energie eines Quantes $h\nu$ ist, besteht die Beziehung

$$\varrho = h\nu n,$$

und man findet:

$$B = \frac{C\lambda^3}{h\nu} = \frac{C'}{\nu^3}. \tag{8}$$

Die Wahrscheinlichkeit einer Absorption ist für die verschiedenen p-Niveaus umgekehrt proportional der Frequenz der absorbierten Linie. In (6a) ist also für die verschiedenen Komponenten $\nu_{jl}^3 B_{lj}$ gleich und die Sprungzahl $g_j A_{jl}$ ist proportional g_l. Für die Sprungzahl gelten also die ganzzahligen Beziehungen, die durch den Wert von g_l bestimmt werden; die Intensitäten der Linien $p_1 s$ und $p_2 s$ verhalten sich nicht wie 2:1, sondern wie $2\nu_1 : \nu_2$, wenn ν_1 und ν_2 die Frequenzen von $p_1 s$ bzw. $p_2 s$ darstellen. Für Triplettsysteme bekommt man eine ähnliche Regel. Das Experiment muß entscheiden, ob dies wahr ist; die Bestätigung unserer letzten Behauptung wäre auch eine Bestätigung der Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeit eines von einem Lichtquant getroffenen Atoms von dessen innerer Quantenzahl unabhängig ist.

Utrecht, Physik. Institut d. Univ., März 1924.

Über Reste einer Spiralstruktur in Sternhaufen[1]).

Von **P. ten Bruggencate** in München.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1924.)

Eine Untersuchung des offenen Sternhaufens Messier 37 hat ergeben, daß sich bei den *B*- und *A*-Sternen des Haufens eine deutliche Spiralstruktur erhalten hat.

Die zuerst von Shapley gefundene Tatsache[2]), daß die Riesensterne in den Kugelhaufen um so heller sind, je röter ihre Farbe ist, verlangt für die Sterne eines Kugelhaufens einen gemeinsamen Ursprung anzunehmen. Es ist die gleiche Erscheinung wie bei einem Doppelstern, bei dem die beiden Komponenten gleichzeitig entstanden sind, die mit kleinerer Masse sich aber rascher entwickelt hat. Im Sternhaufen bleiben die großen Massen noch im frühen Riesenstadium; die kleinen Massen durchlaufen ihre Entwicklung rascher, und haben deshalb schon die blaueren Spektralklassen erreicht.

Dieses Shapleysche Phänomen findet sich auch bei einigen offenen Haufen, wie z. B. bei Messier 37[3]) und Messier 11[4]). Auch hier müssen wir auf gemeinsamen Ursprung der Haufensterne schließen. Freilich können diese beiden Haufen, die in Milchstraßenwolken liegen, auch manche eingefangenen Sterne enthalten, was sogar wahrscheinlich ist, da das Phänomen bei weitem nicht so deutlich hervortritt wie bei den Kugelhaufen Messier 13 und Messier 3.

Die Annahme eines gemeinsamen Ursprungs der Sterne eines Kugelhaufens und mancher offener Haufen weist auf das Studium der Vergangenheit der Haufen hin. In dieser Hinsicht ist es von Wichtigkeit, die Anordnung der Sterne verschiedener Helligkeit oder Spektren in den Haufen zu studieren. Die Hinweise von Freundlich und Heiskanen[5]) auf Reste einer Spiralstruktur in Messier 13 bei den *B*-Sternen sind in diesem Zusammenhang ebenfalls sehr wertvoll, wird dadurch doch etwas über vorhandene Sternströmung ausgesagt.

Um einen ersten Überblick über die Verteilung der hellen und schwachen Sterne in einem Kugelhaufen zu erhalten, habe ich nach

[1]) Abschnitt aus der Münchener Dissertation.
[2]) Mt. Wilson Contr. 116.
[3]) v. Zeipel, Kungl. Svenska Vet. Akad. Handl. **61**, Nr. 15.
[4]) Shapley, Mt. Wilson Contr. 126.
[5]) ZS. f. Phys. **14**, 226, 1923.



den Bonner Katalogen für Messier 3 und Messier 15 die hellen und und schwachen Sterne für sich auf Millimeterpapier in kleinem Maßstab aufgezeichnet (Fig. 1 bis 4). Die Diagramme zeigen bei den schwachen Sternen aufs deutlichste die elliptische Anordnung, und

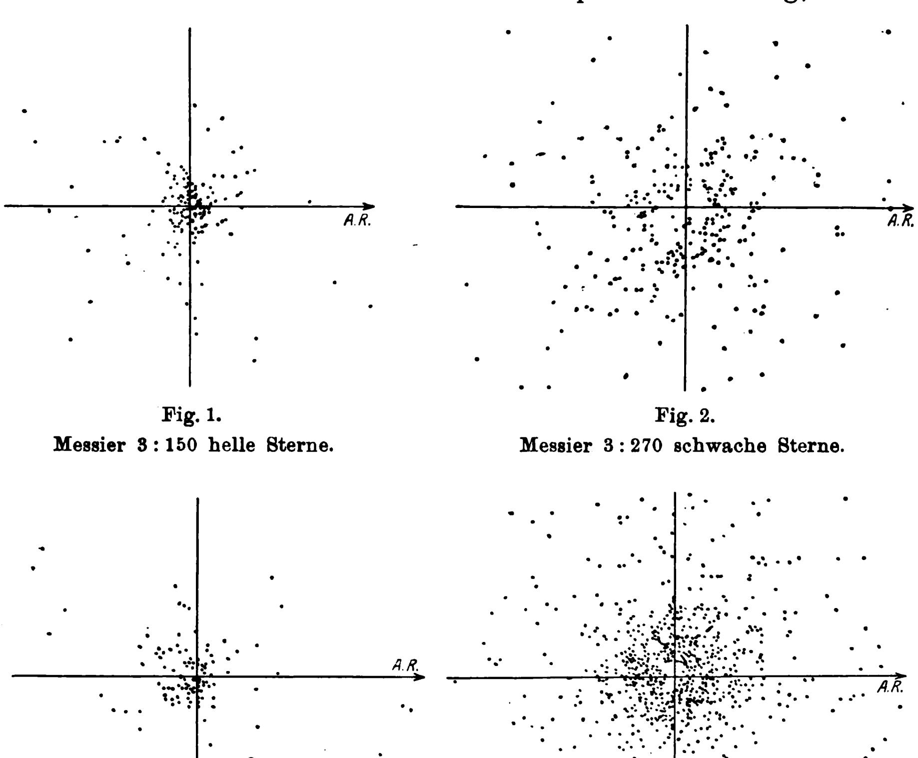


Fig. 1.
Messier 3 : 150 helle Sterne.

Fig. 2.
Messier 3 : 270 schwache Sterne.

Fig. 3.
Messier 15 : 110 helle Sterne.

Fig. 4.
Messier 15 : 760 schwache Sterne.

mit großer Sicherheit kann die Richtung der großen Achse geschätzt werden. Die Figuren stellen nur den innersten Kern der Haufen dar. Sie sind keine direkten Bilder der Haufen am Himmel, denn die A. R. wachsen von links nach rechts. — Betrachten wir die hellen Sterne an Hand der Diagramme, so sieht man — vor allem bei Messier 3 —, daß sie Reste einer Spiralstruktur zeigen. Diese Figuren haben mich zuerst auf diese Tatsache hingewiesen. Bei Messier 3 ist es wahrscheinlich, daß die Verbindungslinie der beiden,

einander gegenüberliegenden Loslösungspunkte der Spiralarme in die Richtung der großen Achse des Haufens fällt, wie es die Theorie von Jeans erfordern würde. Bei Messier 15 scheint schon ein viel ausgeglichenerer Bewegungszustand zu herrschen. Zur genaueren Untersuchung enthalten jedoch die Bonner Kataloge zu wenig Sterne, und dann ist auch die Trennung zwischen hellen und schwachen Sternen eine sehr willkürliche. Daher habe ich die Reste einer Spiralstruktur näher verfolgt beim Haufen Messier 37, der allerdings schon zur Gruppe der offenen Haufen gehört, aber doch noch das Shapleysche Phänomen zeigt. Für diesen existiert ein umfangreicher Katalog von v. Zeipel und Lindgren[1]).

Der Untersuchung liegt der folgende Gedanke zugrunde: Die Fig. 5 gibt in schematischer Weise eine Spiralstruktur wieder. Ich teile nun den Haufen in eine Anzahl konzentrischer Ringe ein. Für jeden Ring wird gesondert die Richtung der Hauptträgheitsachse bestimmt. Da in jedem Ring die Hauptmasse der Sterne jeweils in den Spiralarmen liegt, so ist klar, daß die Hauptträgheitsachse sich gleichsinnig drehen muß, wenn man von den inneren Ringen zu den äußeren übergeht. Die *B*- und *A*-Sterne sind in Messier 37 durchschnittlich die hellsten, und, nach den Erfahrungen im Sternsystem, die massigsten. Bei ihnen müßte sich somit am ehesten noch eine spiralartige Struktur im Verlauf der Entwicklung erhalten haben. Für sie habe ich daher die Rechnungen durchgeführt.

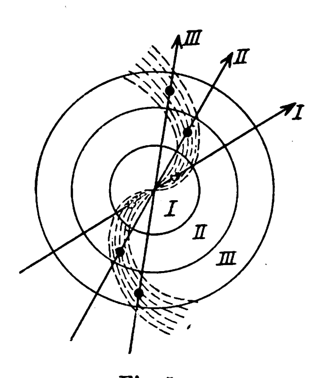


Fig. 5.

Der Haufen wurde in vier konzentrische Ringe eingeteilt. Es besteht der Ring

I	aus	den	v.	Zeipelschen	Ringen	1 und 2,
II	„	„	„	„	„	3, 4, 5,
III	„	„	„	„	„	6, 7, 8,
IV	„	„	„	„	„	9, 10, 11.

Aus zwei Gründen wurde hier abgebrochen, obwohl v. Zeipels Katalog 15 Ringe enthält: 1. Weil in den späteren Ringen nicht mehr alle Farbenindizes angegeben sind, und 2. weil in diesen äußersten Ringen eine starke Vermischung der Haufensterne mit den Sternen der Aurigawolke zu erwarten war, wodurch eine Störung der wirklichen Haufenstruktur zu befürchten ist. Für jede der vier Ring-

---

[1]) Kungl. Svenska Vet. Akad. Handl. **61**, Nr. 15.



zonen wurde gesondert die Richtung der Hauptträgheitsachse bestimmt, und zwar nach der bekannten Formel:

$$tg\,2\alpha = \frac{2\,\Phi_{xy}}{\theta_y - \theta_x}.$$

Hier ist α der Richtungswinkel der Hauptträgheitsachse gegen die x-Achse; Φ_{xy} ist das Deviationsmoment, θ_y das Trägheitsmoment in bezug auf die y-Achse, θ_x dasjenige in bezug auf die x-Achse. Wir stellen hier die Ergebnisse der Rechnung zusammen:

Ringe von Zeipel	Zahl der B- und A-Sterne	α
1, 2,	126	50° 58′
3, 4, 5	236	75 24
6, 7, 8	194	94 6
9, 10, 11	195	96 15

Geht man vom Zentrum des Haufens nach außen, so dreht sich die Hauptträgheitsachse im entgegengesetzten Uhrzeigersinn. Diese gleichgerichtete Drehung zeigt, daß sogar in den offenen Haufen Reste einer Spiralstruktur zu finden sind. Jedenfalls ist durch diese Untersuchungen gezeigt, daß in den Sternhaufen, auch im Zentrum, noch keine stationären Zustände erreicht sind.

Normaler Kathodenfall der Glimmentladung und Ablösearbeit der Elektronen.

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. April 1924.)

Zwischen dem normalen Kathodenfall V_n an einem Metall und der Ablösearbeit φ der Elektronen besteht die einfache Beziehung $V_n = C.\varphi$, wobei die Konstante C für das benutzte Gas charakteristisch ist.

In einer Veröffentlichung [1]), in der ich den Versuch machte, Gesetzmäßigkeiten der Glimmentladung aufzudecken, habe ich den normalen Kathodenfall zu dem elektrochemischen Normalpotential der Metalle in Beziehung gesetzt. Es hätte näher gelegen, den normalen Kathodenfall mit der Ablösearbeit der Elektronen zu vergleichen, denn, wenn die Glimmentladung dadurch zustande kommt, daß die vom Glimmlicht ausgehenden Kationen durch den Kathodenfall eine solche Energie erhalten, daß sie von der Kathode Elektronen abzuspalten vermögen, so ergibt sich ohne weiteres die Vermutung, daß in ein und demselben Gase der normale Kathodenfall der Ablösearbeit der Elektronen proportional ist. Ich konnte diesen Weg jedoch damals nicht beschreiten, da mir keine hinreichenden Werte für die Ablösearbeiten zu Gebote standen.

Inzwischen ist nun eine sehr wichtige Arbeit über den normalen Kathodenfall in Luft von A. Schaufelberger [2]) aus dem Züricher Institut hervorgegangen, in der nicht nur gezeigt wird, daß der normale Kathodenfall in Luft durch Beseitigung der letzten Spuren von Wasserdampf nicht unbeträchtlich erhöht wird, sondern in der auch die gemessenen störungsfreien normalen Kathodenfälle der Luft mit den von I. Langmuir [3]) mitgeteilten Ablösearbeiten verglichen sind. Schaufelberger schreibt dazu: „Man bemerkt einen parallelen Gang von φ und V_{ka}, so daß größerem φ im allgemeinen auch ein größeres V_{ka} entspricht.“ Ferner haben Holst und Oosterhuis [4]) ein ana-

---

1) A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.
2) A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. **73**, 21, 1924.
3) I. Langmuir, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **29**, 125, 1916.
4) G. Holst und Oosterhuis, Physica **1**, 78, 1921.



loges Verhalten für den Kathodenfall verschiedener Metalle in Neon gefunden.

Nun liegen zweifellos die Werte für den normalen Kathodenfall in den verschiedenen Gasen noch nicht derart fest, daß man vollkommen sichere Schlüsse darauf aufbauen kann, andererseits aber sind die Erscheinungen der Glimmentladung so verwickelt, daß jeder Versuch, in ihnen Gesetzmäßigkeiten zu finden, unternommen werden muß. Deshalb sind in der folgenden Tabelle 1 die Quotienten V_n

Tabelle 1. $C = \frac{V_n}{\varphi}$ für verschiedene Gase und Kathodenmetalle.

Metall	φ	He	Ne	Ne Holst u. Oosterhuis	Ar	N	H	Luft	Luft Schaufelberger	H_2O
Na . .	1,82	44,0	41,2	47,2	—	(97,8 ?)	(101,5 ?)	—	—	—
Mg . .	2,7	46,3	45,2	40,8	58,6	77,8	63,3	88,9	91,5	98,2
Al . . .	3,0	51,0	48,3	43,3	50,0	71,7	64,0	80,7	100,7	107,0
Zn . .	3,4	42,1	—	—	45,6	74,1	68,5	86,0	109,4	108,8
Fe . . .	3,7	43,5	—	37,9	44,9	69,8	67,6	78,7	98,2	107,7
Cu . . .	4,0	44,2	55,2	37,6	38,8	61,0	74,8	70,5	93,8	101,2
Ag . .	4,1	39,5	—	39,1	—	62,0	73,4	74,4	104,3	106,5
Pt . . .	4,4	37,1	34,6	—	36,8	53,0	68,2	73,7	96,7	97,8
C . . .	—	—	—	43,9	—	—	—	—	—	—
Mittel .	—	43,5	44,9	41,5	45,8	67,1	68,5	79,0	99,2	103,9

für alle Kombinationen von Gas und Metall gemäß Tabelle 3 meiner früheren Arbeit gebildet, für die beide Werte bekannt sind. Ferner ist mit den Werten von Schaufelberger und von Holst und Oosterhuis in der gleichen Weise verfahren. Endlich sind folgende eigenen ad hoc ausgeführten Messungen des normalen Kathodenfalles in Wasserdampf hinzugefügt.

Metall	Kathodenfall	Metall	Kathodenfall
Mg	265 V	Pt	430 V
Al	321 V	Cu	405 V
Zn	370 V	Ag	437 V
Fe	399 V		

Für die Gase Ne nach Holst und Oosterhuis, Wasserstoff nach Tabelle 3, Luft nach Schaufelberger und H_2O nach den vorstehend angegebenen Werten ist außerdem der Zusammenhang zwischen V_n und φ graphisch in Fig. 1 eingetragen.

Tabelle 1 und Fig. 1 zeigen nun, daß sich bei sämtlichen berücksichtigten Gasen die Punkte zwanglos durch eine gerade Linie verbinden lassen, die durch den Nullpunkt geht, wenn bei N und H die an Na erhaltenen Werte weggelassen werden. Es ist also bei sämtlichen Gasen

$$V_n = C \cdot \varphi, \tag{1}$$

wenn V_n der normale Kathodenfall, C eine das betreffende Gas charakterisierende Konstante und φ die Ablösearbeit der Elektronen

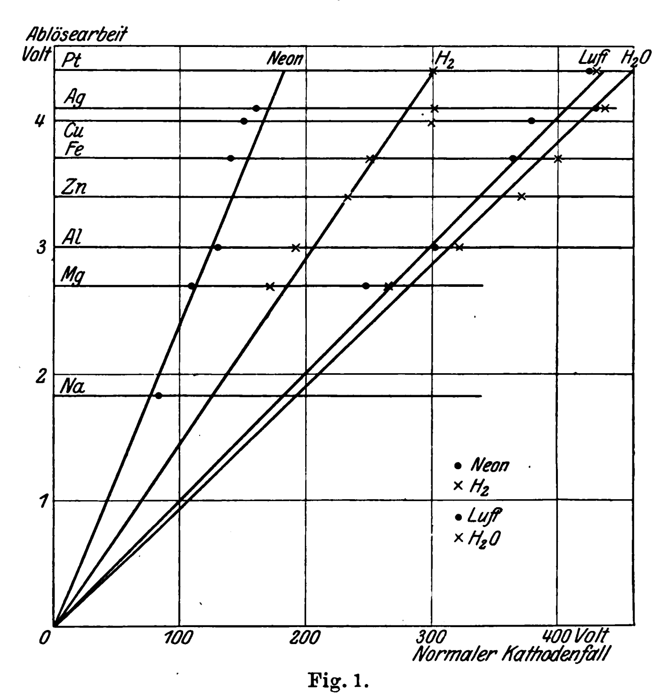


Fig. 1.

ist. Nur bei N zeigt sich ein gewisser Gang in den Werten, die Kathodenfälle der unedleren Metalle sind zu groß. Es besteht deshalb der Verdacht, daß die bisher gemessenen Kathodenfälle bei Stickstoff an den unedleren Metallen, vor allem an Na zu groß befunden sind, und es wäre experimentell zu prüfen, ob durch ionisierten Stickstoff auf der Kathodenoberfläche gebildete Nitride den Kathodenfall sekundär in die Höhe treiben. Eine starke Nitridbildung in N auf Natriumkathoden ist in der Literatur verschiedentlich erwähnt worden. Aus entsprechenden Gründen erscheint auch der Kathodenfall an Natrium in Wasserstoff zu hoch.

Ermittelt man die Konstante C der Gleichung (1) in der Weise, daß man für jedes Metall, für das V_n und φ bekannt sind, C be-

rechnet, und aus allen so erhaltenen Werten für die einzelnen Gase das Mittel nimmt, so ergibt sich folgendes:

Gas	C	
He	43,5	
Ne	44,9	(Tabelle 3)
Ne	41,5	(Holst u. Oosterhuis)
Ar	45,8	
N.	67,1	(Na-Wert weggelassen)
H.	68,5	(„ „)
Luft	79,0	(Tabelle 3)
„	98,8	(wasserdampffrei nach Schaufelberger)
Wasserdampf .	103,9	

Eine Prüfung der Gleichung (1) für weitere Gase, insbesondere für den durch Atomgewicht und Kathodenfall eine extreme Stellung einnehmenden Quecksilberdampf ist sehr erwünscht.

Daraus, daß zwischen Kathodenfall und elektrochemischem Normalpotential einerseits, Kathodenfall und Ablösearbeit andererseits ein enger zahlenmäßiger Zusammenhang besteht, folgt, daß auch die Ablösearbeit und das elektrochemische Normalpotential miteinander eng verknüpft sein müssen. Das ist in der Tat der Fall, gehört aber nicht hierher.

Nachdem die Beziehung $V_n = C \cdot \varphi$ festgestellt ist, können mit ihrer Hilfe vorläufige Werte der Ablösearbeit für diejenigen Metalle berechnet werden, für die noch keine Messungen von φ vorliegen. So ergibt sich vorwiegend auf Grund der sorgfältigen Messungen von Schaufelberger folgendes:

Metall	φ	Metall	φ
K	1,55 V	Pb	3,91 V
Bi	3,43 V	Sn	3,98 V
Ni	3,65 V	Sb	4,01 V
Cd	3,72 V	Au	4,23 V
Ir	3,84 V	Pd	4,26 V
Co	3,86 V		

Zusammenstellung: Zwischen dem normalen Kathodenfall V_n an einem Metall und der Ablösearbeit φ der Elektronen besteht die einfache Beziehung $V_n = C \cdot \varphi$, wobei die Konstante C für das benutzte Gas charakteristisch ist.

Zur Theorie
der anomalen Beweglichkeit elektrolytischer Ionen[1]).

Von **Hans Schmick** in Berlin.

(Eingegangen am 5. April 1924.)

1. Berechnung des maximalen Bornschen Dipoleffekts bei gegebenem Wirkungsbereich elementarer Ionen. 2. Die anomale Beweglichkeit wird dadurch erklärt, daß der Wirkungsradius der Ionenladung wächst, während der wahre Ionenradius abnimmt. Hierbei versagt die kontinuumstheoretische Betrachtungsweise.

§ 1. Während im allgemeinen die Beweglichkeit elektrolytischer Ionen mit abnehmender Größe der Ionen zunimmt, zeigt sich bei den kleinsten, atomaren Ionen das Umgekehrte; so wandert z. B. Li^+ langsamer als Rb^+ oder Cs^+. M. Born[2]) hat versucht, diese Tatsache dynamisch zu deuten, indem er die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den in ihrer Umgebung befindlichen Wasserdipolen untersuchte. Bei der Ableitung des Widerstandsgesetzes wurde das von den Ionen herrührende Feld als so schwach angenommen, daß der Dipoleffekt unter Zugrundelegung der Stokesschen Hydrodynamik in einem Näherungsverfahren zusätzlich berechnet werden konnte. Diese Rechnung wird nun bei der Anwendung derart stark extrapoliert, daß das Verfahren Bedenken erregt. Born berechnet einen scheinbaren Radius R^* der Wanderung, der in die Stokessche Formel

$$W = 6\,\pi\varkappa R^*\,U \tag{1}$$

eingesetzt, bei gegebener Geschwindigkeit U den Widerstand W ergab. Dieser scheinbare Radius als Funktion des wahren Radius R:

$$R^* = R\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\right], \tag{2}$$

erreicht für $R = R_0$ ein absolutes Minimum. Es ergibt sich

$$R_0 = \left[0{,}146\,\frac{\eta}{\varkappa}\left(\alpha\,\frac{e\,M}{k\,T}\right)^2\right]^{\frac{1}{4}}, \tag{3}$$

worin η bzw. $\varkappa$ die Konstanten der molekularen bzw. der hydrodynamischen Reibung des Wassers, e die Ionenladung, M das Dipol-

---

[1]) Mit Benutzung der Göttinger Dissertation 1923.

[2]) M. Born, ZS. f. Phys. 1, 221, 1920.

moment eines Wassermoleküls, α eine Konstante zwischen 1 und $^1/_{81}$, die die Stärke des wirksamen Ionenfeldes

$$K = \alpha \frac{e}{r^2} \tag{4}$$

bestimmt. Um nun die geringe Beweglichkeit des Li-Ions zu deuten, muß man annehmen, daß $R_{Li^+} < R_0$ ist. Man setze $R_{Cs^+} = R_0$; dann ist nahezu $R_{Li^+} = \frac{1}{2} R_0$ und wegen (2)

$$R^*_{Li^+} \sim 6\, R_{Li^+}.$$

Daraus folgt, daß die bei gegebener Geschwindigkeit U durch Dipolwirkung hervorgerufene Kraft den hydrodynamischen Widerstand einer ungeladenen Kugel gleicher Größe um das Sechsfache übertrifft. Man gewinnt so ein Bild von der Größe der rechnerischen Extrapolation. — Die Polarisation des Wassers findet durch Sättigung (Parallelrichtung aller Dipole) ihre natürliche Grenze. Daraus entsteht eine weitere Schwierigkeit. Nach Langevin[1]) stellt der Ausdruck

$$P = NM\left(\mathfrak{Ctg}\,\beta - \frac{1}{\beta}\right) \qquad \beta = \frac{MK}{kT} \tag{5}$$

die Abhängigkeit der Polarisation P vom wirksamen elektrischen Felde dar (N ist die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit). Für kleine β hat man genähert

$$P = \frac{1}{3} NM\beta;$$

wächst β mehr und mehr, so tritt Sättigung ein:

$$P = N . M.$$

Man kann für das Ion einen Sättigungsradius definieren, der dem Wert $\beta = 3$ entspricht. Hier nimmt nämlich die lineare Näherung den Sättigungswert an. Das Bornsche Verfahren darf daher nur angewandt werden, solange

$$\beta = \frac{M}{kT} \cdot \frac{\alpha e}{R^2} < 3 \tag{6}$$

ist. Setzt man nun nach dem Vorgang Debyes[2]) $\eta = \varkappa$, so zeigt ein Vergleich von (3) und (6), daß der Wert $\beta = 3$ nahezu dem Radius R_0 entspricht. Dann verliert wegen (6) die Bornsche Rechnung, die für $R < R_0$ den Umkehreffekt liefert, gerade in diesem Falle ihre physikalische Gültigkeit.

---

[1]) Vgl. M. Abraham, Th. d. Elektrizität, 2. Bd., § 31.

[2]) P. Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 777, 1913.

Die elektrische Wechselwirkung ist auf die Umgebung des Ions beschränkt. Hier sind die Wassermoleküle selbst die Volumenelemente der fingierten Flüssigkeit. Ist $\eta \neq \varkappa$, so ergibt sich die Forderung, die Umgebung des Ions gesondert zu behandeln.

§ 2. Jedes genügend stark geladene Ion besitzt einen gewissen Wirkungsradius, innerhalb dessen das Feld der Ladung noch merklichen Einfluß auf die Dipole des Lösungsmittels besitzt. Es sei

$$\frac{MK}{kT} > 3. \tag{7}$$

Dann sind nach Langevin (vgl. § 1) die Drehfreiheitsgrade der Dipole weitgehend gebunden. MK bedeutet die potentielle Energie eines Dipols M, der senkrecht zum Felde K steht, also völlig aus ihm herausgedreht ist. Ebenso groß ist die Arbeit, die aufgewandt werden muß, um einen im Abstande a vom Zentrum befindlichen, in die Feldrichtung eingestellten Dipol aus dem inhomogenen Ionenfelde herauszuziehen:

$$-\int_a^\infty M \frac{dK}{dr} dr = MK_a,$$

d. h. in der Umgebung des Ions werden alle sechs Freiheitsgrade des Wassermoleküls in gleichem Maße gefesselt. Gilt die Bedingung (7) in einer hinreichend großen Umgebung, so wird vollständige Bindung einer Anzahl von Dipolen eintreten; wir haben den Fall stabiler Hydratation oder, mit anderen Worten, stärkster gegenseitiger Beeinflussung von Ion und Lösungsmittel. Wir zeigen nun im folgenden, daß der von einem Wirkungsbereich gegebener Größe maximal zu erwartende Bornsche Dipoleffekt durch die Bedingung

$$R^* < \varrho \tag{8}$$

beschränkt ist, wenn ϱ den Wirkungsradius bedeutet. Diesen Wirkungsradius wählen wir so groß, daß außerhalb ϱ die gewöhnliche Hydrodynamik des Wassers gilt. Innerhalb des Wirkungsbereiches dagegen rechnen wir in erster Näherung mit vollständiger Bindung der Drehfreiheitsgrade. Unter dieser Bedingung ist der Bornsche Effekt maximal bei gegebenem ϱ. Die im Feldbereich befindliche fingierte Dipolflüssigkeit habe die Reibungskonstante η; $\varkappa$ sei die gewöhnliche Konstante des Wassers im Außenraum.

Wegen (7) ist die Flüssigkeit innerhalb des Wirkungsbereiches weitgehend erstarrt; nur selten werden Wasserteilchen aufgenommen oder abgegeben. Daher vergleichen wir die im Wirkungsbereich befind-

lichen Dipole mit einer Flüssigkeit großer Zähigkeit und bringen dies durch die Annahme

$$\eta \text{ groß gegen } \varkappa \tag{8a}$$

zum Ausdruck. Es ist dies die einzige Möglichkeit, das hydrodynamische Bild den tatsächlichen Vorgängen anzupassen. Die Bindung der Drehfreiheitsgrade berücksichtigen wir durch Anwendung der von Born entwickelten Hydrodynamik mit inneren Drehmomenten. Durch geeignete kinematische und dynamische Grenzbedingungen läßt sich der Zusammenhang mit der Stokesschen Flüssigkeitsbewegung im Außenraume herstellen.

§ 3. Die Bewegungsgleichungen für den Feldbereich haben also die Form[1])

$$\operatorname{grad} p - \eta \Delta \mathfrak{q} = \mathfrak{F} + \frac{1}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{L}; \qquad \operatorname{div} q = 0. \tag{9}$$

p bedeutet den Druck, $\mathfrak{q}$ die Geschwindigkeit, $\mathfrak{F}$ die Volumenkraft und $\mathfrak{L}$ das innere Drehmoment ($\mathfrak{L}$ und $\mathfrak{F}$ beziehen sich auf die Volumeneinheit). Ist $\mathfrak{g}$ die Drehungswinkelgeschwindigkeit eines Dipols relativ zum elektrischen Felde, so kann man zerlegen:

$$\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_1 + \mathfrak{g}_2, \tag{10}$$

wo $\mathfrak{g}_1$ die Drehung im raumfesten Koordinatensystem, $\mathfrak{g}_2$ aber die negativ genommene Drehung des Feldvektors im Raume, wenn der Dipol sich mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$ durch das Feld bewegt. Für den Fall eines zum Nullpunkt des Koordinatensystems kugelsymmetrischen Feldes hat $\mathfrak{g}_2$ den Ausdruck

$$\mathfrak{g}_2 = \frac{1}{r^2} [\mathfrak{q}; \mathfrak{r}]. \tag{11}$$

Nun sind die Dipole weitgehend gebunden und daher zentral gerichtet. Sie erleiden aber durch die Strömung eine gewisse Ablenkung aus der Feldrichtung, und zwar derart, daß das Moment der molekularen Reibung infolge der Strömung dem Moment der am Dipol angreifenden elektrischen Kraft die Wage hält:

$$6 \eta \, | \mathfrak{d} - \mathfrak{g}_1 | = N M \, | \sin \gamma \, | \, K; \; \mathfrak{d} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{q}. \tag{12}$$

Nach dem Vorgang Debyes faßt man die Moleküle als Kugeln auf, die sich im reibenden Medium drehen; daraus folgt die linke Seite von (12) als Ausdruck für die Deformationsspannungen, die an den Molekülen angreifen. Da nach (12) die Änderungsgeschwindigkeit

---

[1]) Vgl. M. Born, l. c.



von γ proportional einem Beschleunigungsgliede ist, so kann man bei hinreichend kleinen Geschwindigkeiten $\mathfrak{g} = 0$ setzen, d. h.

$$\mathfrak{g}_2 = -\mathfrak{g}_1 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{d} - \mathfrak{g}_1 = \mathfrak{d} + \mathfrak{g}_2.$$

Danach ist

$$\mathfrak{L} = -6\,\eta\,(\mathfrak{d} + \mathfrak{g}_2) \tag{13}$$

das innere Drehmoment. Läßt man ferner in der Volumenkraft

$$\mathfrak{F} = (\mathfrak{P};\ \text{grad})\,\mathfrak{K}$$

($\mathfrak{P}$ = Polarisation pro Kubikzentimeter) den zentrisch symmetrischen Teil fort, der in der Bindung der Freiheitsgrade, also indirekt in (8a) zum Ausdruck gelangt, so wird die durch die Strömung hervorgerufene, zum Felde senkrechte Komponente der Polarisation durch die Gleichungen

$$[\mathfrak{P}_n;\ \mathfrak{K}] = \mathfrak{L} = -6\,\eta\,(\mathfrak{d} + \mathfrak{g}_2); \qquad (\mathfrak{K};\ \mathfrak{d} + \mathfrak{g}_2) = 0$$

bestimmt, und man behält die durch Ablenkung der Dipole bewirkte Volumenkraft

$$\mathfrak{F} = 6\,\eta\left(\left[\mathfrak{d} + \mathfrak{g}_2;\ \frac{\mathfrak{K}}{K^2}\right];\ \text{grad}\right)\mathfrak{K}. \tag{14}$$

Setzen wir (13) und (14) in die Differentialgleichung (9) ein, so erhalten wir bei Einführung des Coulombschen Feldes

$$\text{grad}\,p - \eta\,\Delta\,\mathfrak{q} = 6\,\eta\left\{r^4\left(\left[(\mathfrak{d} + \mathfrak{g}_2);\ \frac{\mathfrak{r}}{r^3}\right];\ \text{grad}\right)\frac{\mathfrak{r}}{r^3} - \frac{1}{2}\,\text{rot}\,(\mathfrak{d} + \mathfrak{g}_2)\right\}. \tag{15}$$

Im Außenraum dagegen gilt

$$\text{grad}\,p - \varkappa\,\Delta\,\mathfrak{q} = 0;\ \text{div}\,\mathfrak{q} = 0. \tag{16}$$

Bezeichnet i den Index der inneren, a den der äußeren Bewegung, so werden die kinematischen und dynamischen Grenzbedingungen durch folgende Gleichungen dargestellt;

$$\mathfrak{q}_{iR} = 0; \qquad \mathfrak{q}_{i\varrho} = \mathfrak{q}_{a\varrho}; \qquad \mathfrak{q}_{za\infty} = -U; \tag{17}$$

$$X_{\nu i\varrho} = X_{\nu a\varrho};\ \ldots\ Z_{\nu i\varrho} = Z_{\nu a\varrho}. \tag{18}$$

R ist der Radius des im Nullpunkt des Koordinatensystems ruhenden Ions, ϱ der Wirkungsradius, $X_{\nu\varrho} \ldots Z_{\nu\varrho}$ bedeuten die Flächenkräfte an der Oberfläche der Kugel ϱ mit der inneren Normalen ν.

Die Lösung von (16) hat die Form

$$p_a = z\sum\frac{A_n}{r^n} + \text{const}$$

$$\mathfrak{q}_{ax} = xz\sum\frac{B_n}{r^n};\ \ldots\ \mathfrak{q}_{az} = z^2\sum\frac{B_n}{r^n} + \sum\frac{4-n}{n-2}\cdot\frac{B_n}{r^{n-2}}.$$

Durch Einsetzen ergeben sich die Bestimmungsgleichungen

$$n\,A_n - \varkappa\,(n-5)\,n\,B_n = 0; \qquad A_n - \varkappa\,[(n-3)(4-n) + 2]\,B_n = 0. \tag{19}$$

Hieraus folgen die Exponenten

$$n = 3; \qquad n = 5 \tag{20}$$

der Stokesschen Bewegung. In der gleichen Weise erhalten wir für die Koeffizienten der Lösung von (15) die Bestimmungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A}_k + \eta \frac{1}{n_k}\left[\frac{5}{2} n_k (n_k - 5) + 3\right]\mathfrak{B}_k &= 0; \\ \mathfrak{A}_k + \eta \frac{1}{n_k - 2}\left[(n_k - 4)\left(\frac{5}{2} n_k^2 - \frac{25}{2} n_k + 9\right) + 4 - 2n\right]\mathfrak{B}_k &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Bedingung für die Lösung dieses Systems ist die Gleichung vierten Grades

$$n_k^4 - 10 n_k^3 + \frac{149}{5} n_k^2 - 24 n_k + \frac{12}{5} = 0.$$

Sie läßt sich auf eine quadratische Gleichung reduzieren und liefert die Werte

$$n_1 = 0{,}1161; \qquad n_2 = 4{,}884; \qquad n_3 = 1{,}080; \qquad n_4 = 3{,}920. \tag{22}$$

Gesucht ist der Gesamtwiderstand, den das Ion erfährt. Die hydrodynamische Hauptgleichung

$$\int \mathfrak{F}_z \, d\tau + \int Z_\nu \, d\sigma = 0$$

ergibt, auf den Wirkungsbereich angewandt,

$$\int_{(i)} (-\mathfrak{F}_z)\, d\tau + \int Z_{(\nu = -R)}\, d\sigma = \int Z_{(\nu = -\varrho_1)}\, d\sigma;$$

links steht der Gesamtwiderstand, den das Ion erfährt. In die rechte Seite setzen wir nach (18) die Flächenkräfte der äußeren Bewegung ein. Mit (19) und (20) erhalten wir dann durch Ausrechnung leicht

$$\int_{(i)} (-\mathfrak{F}_z)\, d\tau + \int Z_{(\nu = -R)}\, d\sigma = -8\pi\varkappa B_3.$$

Der scheinbare Radius der Bewegung folgt nun aus der Beziehung

$$W = 6\pi\varkappa R^* U = 8\pi\varkappa B_3, \tag{23}$$

und man hat für das Verhältnis des scheinbaren zum Wirkungsradius

$$\frac{R^*}{\varrho} = \frac{4}{3U\varrho} B_3. \tag{24}$$

Eine Bestimmung von B_3 nach (17) bis (22) ergibt nun die rechte Seite von (24) als Funktion des Verhältnisses R/ϱ:

$$\frac{R^*}{\varrho} = f\left(\frac{R}{\varrho}\right) \tag{25}$$

oder in einfacher Schreibweise

$$y = f(x). \tag{25a}$$

$f(x)$ hat folgende Form

$$f(x) = \frac{m_{12} p_1 - m_{11} p_2}{m_{12} p_1 - m_{11} p_2 + \frac{\varkappa}{\eta} (m_{11} m_{22} - m_{12} m_{21} + m_{21} p_2 - m_{22} p_1)}, \quad (26)$$

worin zu setzen ist:

$$m_{11} = 1{,}263\, x^{1,08} + 0{,}431\, x^{0,1161} - 0{,}167\, x^{4,884},$$
$$m_{12} = 1{,}263\, x^{3,92} - 0{,}0524\, x^{0,1161} + 0{,}317\, x^{4,884},$$
$$m_{21} = -2{,}131\, x^{1,08} + 2{,}118\, x^{0,1161} + 0{,}0127\, x^{4,884},$$
$$m_{22} = 0{,}281\, x^{3,92} - 0{,}257\, x^{0,1161} - 0{,}0241\, x^{4,884};$$

$$p_1 = \left(-0{,}861 + \frac{\varkappa}{\eta}\right) x^{1,08} - \left(3{,}287 + 1{,}633 \frac{\varkappa}{\eta}\right) x^{0,1161} + \left(-0{,}833 + 0{,}633 \frac{\varkappa}{\eta}\right) x^{4,884},$$

$$p_2 = \left(0{,}413 + \frac{\varkappa}{\eta}\right) x^{3,92} + \left(0{,}399 + 0{,}198 \frac{\varkappa}{\eta}\right) x^{0,1161} + \left(1{,}576 - 1{,}198 \frac{\varkappa}{\eta}\right) x^{4,884}.$$

Für $\eta = \infty$ nimmt (26) den Wert Eins an. Das bedeutet aber nach (25) und (24), daß

$$R^* = \varrho;$$

der Wirkungsbereich des Feldes ist völlig erstarrt, und der Radius der Wanderung ist gleich dem Wirkungsradius.

Zweitens sei $\varkappa/\eta$ klein gegen Eins. Schreiben wir (26) in der Form

$$f(x) = \frac{1}{1 + \frac{\varkappa}{\eta} \varphi(x)}, \quad (27)$$

$$\varphi(x) = \frac{m_{11} m_{22} - m_{12} m_{21} + m_{21} p_2 - m_{22} p_1}{m_{12} p_1 - m_{11} p_2}$$

und vernachlässigen in den p die Glieder mit $\varkappa/\eta$, so erhalten wir die folgende Tabelle für $\varphi(x)$

x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$
1,0	0	0,5	+ 0,990
0,9	+ 0,054	0,3	+ 2,33
0,7	+ 0,308	0,1	+ 3,24

Nach (27) und (25) folgt hieraus:

1. Es ist immer $R^* < \varrho$; der scheinbare Radius der Bewegung ist kleiner als der Radius des Wirkungsbereichs.

2. R^* nimmt ab mit R; eine Umkehr der Beweglichkeit tritt nicht ein.

3. Je kleiner das Verhältnis $\varkappa/\eta$, umso kleiner ist das Verhältnis R^*/ϱ.

Mit Benutzung der vollen Gleichung (26) erhält man im Grenzfall $\eta = \varkappa$ die nachstehende Tabelle:

x	$f(x)$	x	$f(x)$
1,0	1,0	0,5	0,58
0,9	0,93	0,3	0,39
0,7	0,78	0,1	0,32

Hier sinkt der scheinbare Radius bei abnehmendem R bis auf etwa $1/_3$ des Wirkungsradius.

§ 4. Die Erklärung des Umkehreffekts gelingt also nur unter der Annahme, daß der Wirkungsradius wächst, während der wirkliche Radius des Ions abnimmt. Da nun bei der Einwirkung des nach außen hin abnehmenden Ionenfeldes auf ein Kontinuum die Wirkungsbereiche verschieden großer Ionen gleiche Radien ϱ haben müßten, so kann die rein hydrodynamische Theorie nicht zum Ziele führen, vielmehr wird man molekulare Daten über Größe, Struktur und Lagerung der Wasser moleküle heranziehen müssen. Hier ist nun die Möglichkeit vorhanden, daß das einfache Bild stabiler Hydratation, das wir oben hydrodynamisch erläuterten, überwiegend zu Recht besteht. Danach wandern Cs^+ oder Rb^+, die größten Ionen aus der Reihe der Alkalimetalle, noch angenähert hydrodynamisch nach dem Stokesschen Gesetz. Man hat dann[1] bei 25° C

$$R = \frac{1}{u_{25}} \cdot 89{,}54 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm},$$

worin u die Beweglichkeit, und man erhält mit $u_{25} = 78$ für Cäsium und Rubidium

$$R = 1{,}15 \,.\, 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Dieser Wert ist seiner Ableitung nach ein Maximalwert und stimmt z. B. gut überein mit der aus der Bornschen Gittertheorie erhaltenen Zahl $0{,}914 \,.\, 10^{-8}$, die nach Landé noch etwas zu klein ist[2]). Li^+ wird nun, da es doppelt so langsam wandert, einen räumlich mindestens doppelt so großen Wirkungsradius haben müssen: $\varrho_{Li^+} > 2{,}3 \,.\, 10^{-8}$ cm. In dieser Umgebung ist mindestens eine einfache Schicht von Wassermolekülen gebunden, da die Anziehungskräfte gegen Cäsium

[1]) Vgl. R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, S. 12. Leipzig 1922.

[2]) Vgl. R. Lorenz, l. c., Tabelle S. 255.

um ein Mehrfaches gewachsen sind. Das ganze Gebilde wandert hydrodynamisch nach Stokes, wie oben auseinandergesetzt. Gegenwärtig ist nun nichts über die tatsächliche Stärke des wirksamen Feldes kleinster Ionen bekannt. M. Born[1]) hat zwar die Energiefrage in Angriff genommen, indem er die Ionenlösungswärme untersuchte. Er rechnete aber mit der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante des Wassers, während wir es doch mit molekularen Feldern zu tun haben.

Unter der Annahme, daß die elektrische Wechselwirkung auch bei Li^+ nicht zur Sättigung führt, bliebe noch eine Kraftkomponente zu berücksichtigen, die bisher nicht berechnet ist. Wenn nämlich die Dipole in das Feld des Ions eintreten oder es verlassen, so erleiden sie eine Verzögerung ihrer Einstellung in dem zu- oder abnehmenden Felde. — Wir kommen zu dem Schluß, daß die Dipoltheorie in ihrer bisherigen Form das Problem der anomalen Beweglichkeit kleinster Ionen nicht zu lösen imstande ist.

Der Verfasser ist Herrn Prof. Born, von dem die Anregung zu dieser Arbeit ausging, zu großem Dank verpflichtet.

Köln-Lindenthal, März 1924.

---

1) M. Born, ZS. f. Phys. 1, 45, 1920.

Das Raumgitter des Triphenylmethans.

Von **K. Becker** in Berlin-Dahlem.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. Februar 1924.)

In einer früheren, mit H. Rose gemeinsamen Arbeit [1]) waren von uns als Abmessungen des Elementarparallelepipeds des Triphenylmethans folgende Werte angegeben worden: $a = 13{,}40$ Å, $b = 11{,}85$ Å, $c = 6{,}85$ Å; $a:b:c = 1{,}140:1:0{,}578$. Aus diesen drei Kanten ergab sich das Volumen der Elementarzelle zu 1090 Å^3 und für eine Dichte von 1,103 drei Moleküle darin. Da drei Moleküle mit rhombischer Symmetrie nicht im Einklang stehen, ließen wir die Frage offen, ob das bestimmte Elementarparallelepiped hexagonale Symmetrie haben könnte, da die Raumgruppen dieser Symmetrieklassen eine durch 3 teilbare Anzahl von Fundamentalbereichen haben. Da bei den oben angegebenen Zahlen $b = c\sqrt{3}$ ist, hätte das vermessene Epiped ein orthohexagonales Prisma sein können. Wir hatten die Zahlen aus einer Drehaufnahme bestimmt, indem wir den c-Wert (Netzebenenabstand in Richtung der Nadelachse = Drehachse) aus den Schichtlinien, die Werte a und b aus der quadratischen Form $\sin^2 \vartheta/2 = K_{11} h^2 + K_{22} k^2$ berechneten.

In einer Entgegnung auf unsere Arbeit gaben Mark und Weissenberg [2]) andere Werte an, welche sie durch Drehung einer Kristallnadel um die drei kristallographischen Achsen bestimmt hatten. Die Berechnung aus den Schichtlinien ohne Diskussion sämtlicher Interferenzmaxima durch eine quadratische Form ergab $a = 15{,}16$ Å, $b = 26{,}25$ Å, $c = 7{,}66$ Å; $a:b:c = 1{,}152:2:0{,}584$. Aus dem Volumen dieses Elementarparallelepipeds ergeben sich für eine Dichte von 1,056 acht Moleküle darin.

Auf einen Vorschlag von Herrn Dr. Mark wurden die Präparate ausgetauscht und wir setzten unsere Versuche im gegenseitigen Einvernehmen fort. Dabei zeigte sich, daß in beiden Fällen dieselben Modifikationen untersucht worden waren und daß es sich um die stabile, rhombisch bipyramidale Form handelt, was auch durch eine Laueaufnahme bestätigt wurde. Um den Gitterabstand in Richtung der c-Achse genau festzulegen, wurden dann Aufnahmen gemacht, indem ein Triphenylmethankristall zugleich mit einem Cu- oder Al-Draht durchleuchtet wurde. Dabei ergab sich unter Zugrundelegung

---

[1]) Becker und Rose, ZS. f. Phys. **14**, 369, 1923.

[2]) Mark und Weissenberg, ZS. f. Phys. **17**, 347, 1923; vgl. dazu Becker und Rose, ebenda, S. 352.



der Gitterkonstanten für Cu ($a = 3{,}60$ Å) und Al ($a = 4{,}07$ Å), daß sämtliche Gleitwinkelwerte dieser Eichaufnahmen von jenen unserer ersten Aufnahme um einen konstanten Betrag abwichen. Da $a/r = \operatorname{tg} \vartheta$ ist (a = Abstand des Interferenzmaximums vom Primärfleck der Platte, r = Abstand der Platte vom Kristall), muß die Differenz auf r zurückzuführen sein. Eine Rückrechnung aus den Eichaufnahmen ergab, daß wir bei unserer ersten Aufnahme den Abstand mit 5,67 cm statt mit 6,00 cm gemessen hatten. Da wir unsere späteren Filmaufnahmen stets auf diese erste Messung bezogen, lief diese Meßungenauigkeit stets als konstanter Fehler durch die Rechnung mit. Da $d = \frac{n\lambda}{2 \sin \vartheta/2}$ ist, bedingt bei den gemessenen Gitterabständen in dem Intervall von $\vartheta/2 = 0°$ bis $15°$ ein um 0,35 cm zu kurz gemessenes r ein um etwa 7,5 Proz. zu kleines d. In der Zuordnung der Indizes der reflektierenden Netzebenen zu den einzelnen Interferenzmaxima ändert dieser konstante Fehler natürlich nichts, da ja dadurch lediglich die Kanten des Elementarparallelepipeds in allen Richtungen um denselben Betrag verkürzt erscheinen. Unsere rechnerische Auswertung des ersten Röntgenogramms war also richtig, nur ergaben sich infolge der Meßungenauigkeit des Plattenabstandes sämtliche linearen Abmessungen um 7,5 Proz. zu kurz und daher auch das Volumen des Elementarparallelepipeds zu klein. Das Achsenverhältnis bleibt natürlich das gleiche. Die nun bestimmten Werte sind

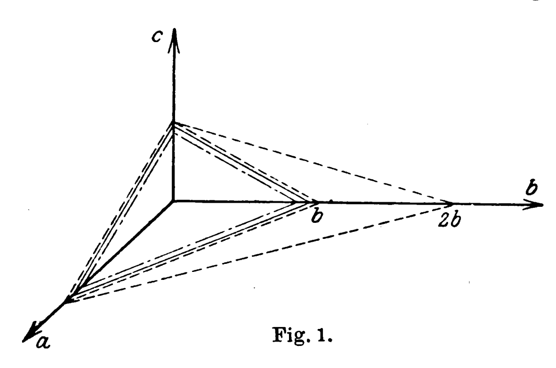


Fig. 1.

$$a = 14{,}52 \text{ Å},\ b = 12{,}81 \text{ Å},\ c = 7{,}42 \text{ Å}. \text{ (Fehlergrenze } \pm 1{,}0 \text{ Proz.)}$$
$$a:b:c = 1{,}133:1:0{,}578.$$

$V = 1380$ Å^3, was für $d = 1{,}152$ (gemessen 1,132) vier Moleküle ergibt. Vergleicht man diese Zahlen mit den von Mark und Weissenberg angegebenen, so liegen deren Werte um 4,4, 2,5 und 3,2 Proz. höher, wenn man bei ihnen die b-Kante halbiert[1]). In der vorstehenden Figur ist das Verhältnis der bisherigen Messungen zueinander demonstriert.

[1]) Es kann aus unserer Aufnahme nicht entschieden werden, ob die Reflexion der (010)-Ebene in der 2. oder erst in der 4. Ordnung auftritt. Wir haben daher bei der Auswertung auf das kleinst mögliche Elementarparallelepiped Bezug genommen.

In folgender Tabelle ist die Zuordnung der Netzebenenindizes zu den einzelnen Maxima angegeben, wie wir sie schon in unserer ersten Auswertung festgelegt haben.

Tabelle 1.

J	$\vartheta/2$	sin $\vartheta/2$ gem.	sin $\vartheta/2$ ber.	$(h\,k\,l)$
		0. Schichtlinie.		
schwach . . .	5°28′	0,0958	0,0961	β-Linie
stark	6 02	0,1051	0,1058	200
mittel	6 45	0,118	0,120, 0,118	020, 210
stark	7 27	0,130	0,131	120
mittel	9 05	0,158	0,160	220
stark	10 17	0,178	0,179	030
mittel	11 17	0,196	0;198	320
„	11 55	0,207	0,209	230
„	12 22	0,215	0,212, 0,219	400, 410
		1. Schichtlinie.		
mittel	6°47′	0,117	0,116, 0,119	101, 011
„	7 35	0,132	0,131	111
sehr stark . .	9 50	0,171	0,167	121
mittel	11 10	0,194	0,191	221
„	12 00	0,208	0,206	031
schwach . . .	12 40	0,219	0,221	131
mittel	13 35	0,235	0,233, 0,235	231, 401
„	14 12	0,246	0,243	411
		2. Schichtlinie.		
mittel	13°30′	0,233	0,232, 0,235	202, 022
schwach . . .	14 15	0,246	0,243	122

Aus der Ewaldschen Vektorenbeziehung $(\mathfrak{hf}) = \frac{1}{\lambda} \frac{F}{\sqrt{F^2 + G^2 + D^2}}$, welche gestattet, aus den Koordinaten eines beliebigen Interferenzmaximums (F = Abstand des Punktes von der horizontalen Mittellinie der Platte, G = Abstand des Punktes von der vertikalen Mittellinie der Platte, D = Plattenabstand vom Kristall) den reziproken Netzebenenabstand in Richtung der Drehachse zu berechnen, ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 2.

Maximum	$2F$ cm	$2G$ cm	D cm	$(\mathfrak{hf})$
(111)	2,62	1,95	600	0,1335
(121)	2,65	3,40		0,1345
(221)	2,68	4,20		0,1350
(411)	2,82	6,00		0,1339
(202)	5,61	2,13		0,1360
			Mittelwert:	0,1346

$d_{(001} = \frac{1}{(\mathfrak{hf})} = \frac{1}{0,1346} = 7,42$. Daher ist $\sin \vartheta_{(001)}/2 = 0,1037$ und der Wert K_{33} der quadratischen Form 0,0107. Die quadratische Form $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0028\, h^2 + 0,0036\, k^2 + 0,0107\, l^2$ ergibt dann die bereits erwähnten (gegen früher entsprechend verlängerten) Kanten des Elementarparallelepipeds.

Zusammenfassung. Die rechnerische Auswertung und Bezifferung des „vollständigen Spektraldiagramms" ist dieselbe, wie sie der ersten Arbeit von Becker und Rose dem Triphenylmethan zugrunde gelegt wurde. Die Deutung des „vollständigen Spektraldiagramms" war also richtig. Nur hatte sich infolge einer Meßungenauigkeit des Plattenabstandes (5,67 statt 6,00 cm) eine konstante Verkürzung aller linearen Abmessungen des Elementarparallelepipeds ergeben, so daß sich $n = \frac{VLd}{M} = 3$ statt 4 berechnete (n = Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped, $V = a.b.c$ = Volumen desselben, L = Loschmidtsche Zahl, d = Dichte, M = Molekulargewicht).

Zum Raumgitter des Triphenylmethans.

Von **H. Mark** und **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 25. Februar 1924.)

Durch die vorstehende Arbeit erscheinen nunmehr die Differenzen, welche bezüglich des Elementarkörpers des Triphenylmethans bestanden, in dem Sinne aufgeklärt, daß

1. in beiden Fällen dieselbe Modifikation von rhombischer Symmetrie untersucht wurde, und
2. von Herrn Becker nunmehr für n die Zahl 4 an Stelle der früher angegebenen Zahl 3 berechnet wurde. Die noch bleibende Diskrepanz zwischen $n = 4$ und $n = 8$ hat ihren Grund darin, daß wir die b-Achse doppelt so groß angeben als Herr Becker. Diese Angabe ist durch sämtliche ungeradzahligen Schichtlinien in unseren Drehdiagrammen um die b-Achse experimentell gestützt, so daß sie für erwiesen gelten kann.

Über die Quantentheorie der Strahlung.

Von **N. Bohr, H. A. Kramers** und **J. C. Slater** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 22. Februar 1924.)

Ohne von dem klassischen Gesetz der Strahlungsfortpflanzung im leeren Raum abzuweichen, wird in der Arbeit versucht, eine sinngemäße Beschreibung der optischen Phänomene in enger Verbindung mit der quantentheoretischen Deutung der Spektren zu erzielen. Dabei werden die kontinuierlichen Strahlungserscheinungen mit den diskontinuierlichen Atomprozessen durch Wahrscheinlichkeitsgesetze nach dem Vorgang von Einstein verbunden. Unter Heranziehung virtueller Oszillatoren, die nach dem Korrespondenzprinzip den diskontinuierlichen Prozessen zugeordnet werden können, werden jedoch diese Gesetze in einer etwas anderen Weise gedeutet, als es gewöhnlich geschieht.

Einleitung. Bei den Versuchen, die Wechselwirkungsvorgänge zwischen Strahlung und Materie theoretisch zu deuten, wurde man zu zwei verschiedenen, sich scheinbar widersprechenden Auffassungen geführt. Einerseits fordern die Interferenzerscheinungen, von denen die Wirkung aller optischen Instrumente wesentlich abhängt, eine kontinuierliche Auffassung von derselben Art, wie sie in der Wellentheorie des Lichtes enthalten ist, besonders in der Form, in welcher diese Theorie auf Grundlage der klassischen Elektrodynamik entwickelt worden ist. Andererseits fordern die Erscheinungen des Austausches von Energie und Bewegungsgröße zwischen Strahlung und Materie, auf die die Beobachtung optischer Phänomene schließlich zurückzuführen ist, eine Auffassung, die wesentliche diskontinuierliche Züge enthält. So haben die genannten Erscheinungen zu der Aufstellung der Theorie der Lichtquanten geführt, die in ihrer paradoxesten Form sogar die Wellenkonstitution des Lichtes verneint. Beim heutigen Stande der Wissenschaft scheint es nicht wohl möglich, sich von dem formalen Charakter der Deutung der atomaren Prozesse loszumachen. Dies kommt besonders darin zum Ausdruck, daß man vorläufig darauf verzichtet, den Mechanismus der in der Quantentheorie der Spektren als Übergänge zwischen stationären Zuständen bezeichneten diskontinuierlichen Vorgänge näher zu beschreiben. Trotzdem scheint es möglich, wie wir in der vorliegenden Abhandlung zeigen werden, im Anschluß an das Korrespondenzprinzip

ein sinngemäßes Bild der optischen Phänomene zu entwerfen, wenn die diskontinuierlichen Prozesse im Atom in einer von der herkömmlichen etwas abweichenden Weise mit dem kontinuierlichen Strahlungsfeld verbunden werden. Die in § 2 eingeführte wesentlich neue Annahme, daß das Atom schon vor dem Auftreten eines Übergangsprozesses durch ein virtuelles Strahlungsfeld imstande ist, mit entfernten Atomen zu kommunizieren, rührt von Slater her[1]). Ursprünglich war es seine Meinung, in dieser Weise eine bessere Harmonie zwischen dem physikalischen Bilde der elektrodynamischen Lichttheorie und der Lichtquantentheorie zu erreichen, wobei die Emissions- und Absorptionsübergänge in kommunizierenden Atomen als paarweise zusammengekoppelt erscheinen sollten. Es wurde jedoch von Kramers betont, daß die erwähnte Annahme, anstatt zu der Vorstellung einer engen Koppelung dieser Vorgänge zu führen, vielmehr uns die Auffassung aufdrängt, daß Übergangsprozesse in entfernten Atomen in noch höherem Grade unabhängig voneinander sind als bisher angenommen wurde. Die vorliegende Arbeit bildet das Resultat einer gemeinschaftlichen Diskussion der Verfasser über die Bedeutung, welche diese Annahmen eventuell für die Weiterführung der Quantentheorie haben können; sie kann in verschiedener Hinsicht als ein Supplement zum neulich erschienenen ersten Teil einer Arbeit von Bohr über die Prinzipien der Quantentheorie betrachtet werden, in der mehrere der hier berührten Probleme ausführlicher besprochen sind[2]).

§ 1. Die Prinzipien der Quantentheorie. Die elektromagnetische Lichttheorie gibt nicht nur ein wundervoll angemessenes Bild von der Fortpflanzung der Strahlung durch den freien Raum, sondern hat sich auch in großem Umfange als zur Deutung der Erscheinungen, die mit der Wechselwirkung von Strahlung und Materie zusammenhängen, geeignet erwiesen. So läßt sich eine allgemeine Beschreibung der Emissions-, Absorptions-, Refraktions-, Streuungs- und Dispersionserscheinungen erreichen auf Grund der Annahme, daß die Atome elektrisch geladene Teilchen in sich enthalten, die harmonische Schwingungen um stabile Gleichgewichtslagen herum ausführen können, und die den klassischen elektrodynamischen Gesetzen gemäß Energie und Bewegungsgröße mit dem

---

[1]) J. C. Slater, Nature **113**, 307, 1924.

[2]) N. Bohr, Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau. I. Die Grundpostulate der Quantentheorie, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923. Diese Arbeit, welche auch ausführlichere Literaturhinweise enthält, wird im folgenden stets als G. d. Q. zitiert.



Strahlungsfelde austauschen. Andererseits weisen die genannten Erscheinungen bekanntlich eine Anzahl von Zügen auf, die zu den Folgerungen der klassischen Elektrodynamik im Widerspruch stehen. Ein solcher Widerspruch wurde zuerst im Falle des Gesetzes der Wärmestrahlung außer Zweifel gestellt. Von der klassischen Vorstellung über Strahlungsemission und Absorption durch einen harmonischen Oszillator ausgehend, fand Planck, daß Übereinstimmung mit den Versuchen über Wärmestrahlung nur durch die Einführung einer neuartigen Annahme erzielt werden konnte, die darauf hinausging, daß in der statistischen Gleichgewichtsverteilung nur mit gewissen Zuständen der oszillierenden Teilchen zu rechnen sei. Die Energie in diesen Zuständen wurde einem ganzen Vielfachen des Quantums $h\omega$ gleich gefunden, wo ω die natürliche Frequenz des Oszillators und h eine universelle Konstante ist. Unabhängig von Strahlungserscheinungen erhielt dieses Resultat, wie Einstein zeigen konnte, eine unmittelbare Stütze in den Versuchen über die spezifische Wärme fester Körper. Gleichzeitig stellte dieser Verfasser seine wohlbekannte „Lichtquantentheorie" auf, nach welcher Strahlung sich nicht wie die kontinuierlichen Wellenzüge der klassischen Lichttheorie fortpflanzen sollte, sondern vielmehr wie diskrete Einheiten, die in kleinem Raumgebiet die Energie $h\nu$ enthalten sollten, wo h die Plancksche Konstante bedeutet, und ν die Größe, die im klassischen Bilde als die Anzahl der in der Zeiteinheit vorbeiziehenden Wellen gedeutet wird. Obgleich der große heuristische Wert dieser Hypothese in der Bestätigung der Einsteinschen Voraussage bezüglich des photoelektrischen Effektes klar zutage tritt, so kann die Lichtquantentheorie dennoch nicht als eine befriedigende Lösung des Problems der Lichtfortpflanzung angesehen werden, was schon aus dem Umstande erhellt, daß die in dieser Theorie auftretende „Frequenz" ν der Strahlung durch Versuche über Interferenzerscheinungen definiert ist; diese Erscheinungen fordern aber offensichtlich zu ihrer Deutung eine Wellenkonstitution des Lichtes.

Den grundsätzlichen Schwierigkeiten der Ideen der Quantentheorie zum Trotze hat es sich als möglich herausgestellt, diese Ideen in Verbindung mit anderswoher entnommenen Ergebnissen, den Bau der Atome betreffend, zu einer Deutung der Untersuchungen über die Emissions- und Absorptionsspektren der Elemente zu verwenden. Diese Deutung stützt sich auf das grundlegende Postulat: daß ein Atom der Existenz in einer Anzahl von ausgezeichneten Zuständen fähig ist, den sogenannten „stationären Zuständen", denen eine eigentümliche Stabilität zugeschrieben wird, von der die Begriffe der

klassischen Elektrodynamik nicht imstande sind, Rechenschaft abzulegen. Diese Stabilität tritt zutage in dem Umstande, daß eine Änderung im Zustande des Atoms stets in einem vollständigen Übergangsprozeß von einem stationären Zustande zu einem anderen bestehen muß. Mit optischen Phänomenen wird dies Postulat durch die weitere Annahme verknüpft, daß, falls ein Übergang zwischen zwei stationären Zuständen von Emission von Strahlung begleitet ist, diese Strahlung aus einem Zug harmonischer Wellen besteht, deren Frequenz durch die Beziehung

$$h\nu = E_1 - E_2 \tag{1}$$

bestimmt wird, wo E_1 und E_2 die Energiewerte des Atoms im Anfangs- bzw. im Endzustand bedeuten. Weiter wird angenommen, daß der umgekehrte Übergangsprozeß stattfinden kann als Folge von Bestrahlung mit Licht von eben derselben Frequenz. Die Anwendbarkeit dieser Annahmen zur Deutung der Spektren der Elemente ist wesentlich dem Umstande zu verdanken, daß es sich in manchen Fällen als möglich erwiesen hat, mit Hilfe einfacher Regeln die Energiewerte für die stationären Zustände eines isolierten Atoms zu berechnen unter Zugrundelegung von Bewegungen, die mit großer Annäherung durch die gewöhnlichen elektrodynamischen Gesetze beschrieben werden (G. d. Q., Kap. I, § 1). Die Begriffe der Elektrodynamik erlauben uns dagegen nicht, die Einzelheiten des Mechanismus der Übergänge zu beschreiben.

Was das Vorkommen von Übergangsprozessen betrifft, so scheint es bei dem heutigen Stande der Wissenschaft notwendig, sich mit Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu begnügen. Solche Betrachtungen wurden von Einstein[1]) eingeführt, dem es gelang, eine besonders einfache Ableitung des Planckschen Wärmestrahlungsgesetzes zu geben unter der Annahme, daß ein Atom in einem gegebenen stationären Zustand eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besitzt, innerhalb der Zeiteinheit „spontan" in einen stationären Zustand geringeren Energieinhaltes überzugehen, und daß ein Atom, unter dem Einfluß äußerer Strahlung von passender Frequenz, eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu einem „induzierten" Übergang nach einem anderen stationären Zustand mit größerem oder kleinerem Energieinhalt erhält. In Verbindung mit der Forderung thermischen Gleichgewichts zwischen Strahlungsfeld und Materie, gelangte Einstein weiter zu dem Schluß, daß der Energieaustausch bei einem Übergangsprozeß immer mit einem Austausch von Bewegungsgröße zum Betrage $\frac{h\nu}{c}$

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917.



verbunden ist, geradeso wie es der Fall sein würde, wenn der Übergang von der Aussendung oder Bremsung einer kleinen Einheit, welche die Geschwindigkeit des Lichtes c und den Energieinhalt $h\nu$ besitzt, begleitet wäre. Er konnte schließen, daß die Richtung dieser Bewegungsgröße für die induzierten Übergänge dieselbe ist wie die Fortpflanzungsrichtung der bestrahlenden Lichtwellen, daß aber für die spontanen Übergänge die Richtung der Bewegungsgröße nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilt ist. Diese Resultate, die als ein Argument für die physikalische Realität der Lichtquanten angesehen wurden, haben neuerdings eine wichtige Anwendung gefunden bei der Erklärung des bemerkenswerten Auftretens einer Wellenlängenänderung der von freien Elektronen zerstreuten Strahlung, die durch A. H. Comptons[1]) Untersuchung über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen aus Licht gebracht wurde. Die Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen auf das Problem des Gleichgewichtes zwischen freien Elektronen und Strahlung, zu welcher diese Entdeckung anregte, wurde vor kurzer Zeit erfolgreich von Pauli[2]) behandelt, und die formale Analogie seiner Resultate mit den Gesetzen, die die Übergänge zwischen stationären Zuständen von Atomen beherrschen, wurde von Ehrenfest und Einstein betont[3]).

Ungeachtet des grundsätzlichen Unterschiedes zwischen dem quantentheoretischen Bilde der atomaren Prozesse und dem auf den gewöhnlichen Begriffen der Elektrodynamik fußenden Bilde, muß ersteres in gewissem Sinne schließlich als eine natürliche Verallgemeinerung des letzteren erscheinen. Dies erhellt besonders aus der Forderung, daß in der Grenze, wo wir Erscheinungen betrachten, die von der statistischen Gesamtwirkung einer großen Anzahl von Atomen abhängen, und in der wir es mit stationären Zuständen zu tun haben, wo der Unterschied zwischen benachbarten Zuständen relativ gering ist, daß dort die klassische Theorie zur Übereinstimmung mit den Beobachtungen führt. Für den Fall von Emission und Absorption von Spektrallinien hat diese Verbindung zwischen den beiden Theorien zur Aufstellung des „Korrespondenzprinzips" geleitet, das eine allgemeine Zuordnung jedes der möglichen Übergänge zwischen zwei stationären Zuständen zu einer gewissen harmonischen Schwingungskomponente im elektrischen Momente des Atoms fordert (G. d. Q., Kap. II, § 2). Dieses Prinzip hat eine Grundlage für die Abschätzung

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 207, 1923. Siehe auch P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

[2]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.

[3]) P. Ehrenfest und A. Einstein, ZS. f. Phys. **19**, 301, 1924.

von Übergangswahrscheinlichkeiten ermöglicht und dadurch das Problem der Intensität und Polarisation von Spektrallinien in einen engen Zusammenhang mit der Bewegung der Elektronen im Atom gebracht.

Das Korrespondenzprinzip hat dazu Anlaß gegeben, die Reaktion eines Atoms auf ein Strahlungsfeld mit der Reaktion auf ein solches Feld zu vergleichen, die man nach der klassischen Elektrodynamik von einer Anzahl von „virtuellen" harmonischen Oszillatoren erwarten sollte, deren Frequenzen den nach Gleichung (1) für die verschiedenen möglichen Übergänge nach anderen stationären Zuständen bestimmten Frequenzen gleich sind (G. d. Q., Kap. III, § 3). Ein solches Bild wurde von Ladenburg benutzt in seinem Versuch, die experimentellen Resultate über Dispersion zahlenmäßig mit Betrachtungen über die Übergangswahrscheinlichkeiten in Verbindung zu bringen. Auch im Falle der Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und Strahlung wird die Anwendungsmöglichkeit solcher Betrachtungen durch die von Compton betonte Analogie zwischen der Wellenlängenänderung der Streustrahlung und dem klassischen Dopplereffekt der Strahlung von einer bewegten Quelle nahegelegt.

Obgleich das Korrespondenzprinzip durch die Abschätzung von Übergangswahrscheinlichkeiten Schlüsse über die mittlere Verweilzeit eines Atoms in einem gegebenen stationären Zustand ermöglicht, so hat andererseits das Problem des Zeitintervalls, innerhalb dessen die mit einem Übergang verbundene Ausstrahlung stattfindet, zu großen Schwierigkeiten Anlaß gegeben. Diese Schwierigkeit hat sogar, zusammen mit anderen bekannten Paradoxa in der Quantentheorie den von verschiedenen Seiten erhobenen Zweifel[1]) gestärkt, ob die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung überhaupt mittels einer kausalen raumzeitlichen Beschreibung von der Art, wie sie bisher zur Deutung der Naturerscheinungen benutzt worden ist, gedeutet werden kann (G. d. Q., Kap. III, § 1). Ohne irgendwie den formalen Charakter der Theorie zu verlassen, scheint es dennoch möglich, wie in der Einleitung erwähnt, daß sich ein ausgesprochener Fortschritt in der Deutung der beobachtbaren Strahlungserscheinungen erzielen läßt, wenn diese Erscheinungen mit den stationären Zuständen und mit den Übergängen zwischen diesen in einer Weise verbunden werden, die sich von der herkömmlichen etwas unterscheidet.

§ 2. Strahlung und Übergangsprozesse. Wir werden annehmen, daß ein gegebenes Atom in einem gewissen stationären

[1]) Vgl. O. W. Richardson, The Electron Theory of Matter, 2. Aufl., S. 507 (Cambridge 1916), wo eine solche Auffassung vielleicht zum ersten Male deutlich zum Ausdruck gebracht ist.



Zustand mit anderen Atomen in ständiger Kommunikation begriffen ist, und zwar mittels eines raumzeitlichen Mechanismus, der virtuell einem Strahlungsfelde gleichwertig ist, das dem Vorhandensein der virtuellen harmonischen Oszillatoren, die den verschiedenen möglichen Übergängen nach anderen stationären Zuständen zugeordnet sind, nach der klassischen Strahlungstheorie entsprechen würde. Ferner nehmen wir an, daß das Vorkommen von Übergangsprozessen, sowohl für das gegebene Atom selbst wie für die anderen Atome, mit denen es kommuniziert, mit diesem Mechanismus durch Wahrscheinlichkeitsgesetze verknüpft ist, die den Gesetzen der Einsteinschen Theorie für die von äußerer Strahlung induzierten Übergänge zwischen stationären Zuständen analog sind. Die in jener Theorie als spontan bezeichneten Übergänge betrachten wir von unserem Gesichtspunkte aus als vom virtuellen Strahlungsfelde induziert, das mit den der Bewegung des Atoms selbst zugeordneten virtuellen Oszillatoren verknüpft ist. Andererseits finden die induzierten Übergänge der Einsteinschen Theorie infolge der von anderen Atomen herrührenden virtuellen Strahlung im umgebenden Raum statt.

Während diese Annahmen einerseits keine Änderung mit sich bringen, was die durch die Beziehung (1) und das Korrespondenzprinzip beherrschte Verbindung zwischen dem Atombau und der Frequenz sowie der Intensität und Polarisation von Spektrallinien anbelangt, so führen sie andererseits zu einem neuartigen Bilde des raumzeitlichen Vorkommens der verschiedenen Übergangsprozesse, auf das ja die Beobachtung von optischen Phänomenen schließlich zurückgeht. So wird das Vorkommen eines gegebenen Überganges in einem gegebenen Atom von dem ursprünglichen Zustand dieses Atoms selbst sowie von den Zuständen jener Atome abhängen, mit denen es mittels des virtuellen Strahlungsfeldes in Kommunikation begriffen ist, nicht aber von dem Vorkommen von Übergangsprozessen in den letzteren Atomen.

Einerseits wird man sehen, daß unser Gesichtspunkt im Grenzfall, wo aufeinanderfolgende stationäre Zustände sich nur wenig voneinander unterscheiden, zu einem Zusammenhang zwischen der virtuellen Strahlung und der Bewegung der Teilchen im Atom führt, der allmählich in den von der klassischen Strahlungstheorie geforderten übergeht. In der Tat wird weder die Bewegung noch die Konstitution des Strahlungsfeldes in diesem Grenzfall durch die Übergänge zwischen den stationären Zuständen wesentliche Änderungen erleiden. Was das Auftreten der Übergangsprozesse betrifft, das den wesentlichen Zug der Quantentheorie bildet, verzichten wir andererseits

auf eine etwaige kausale Verknüpfung zwischen Übergängen in entfernten Atomen, und im besonderen auf die direkte Anwendung der für die klassischen Theorien so charakteristischen Prinzipien der Erhaltung der Energie und der Bewegungsgröße. Die Anwendbarkeit dieser Prinzipien auf die Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomsystemen ist nach unserer Auffassung auf solche Wechselwirkungen beschränkt, wo die Atome einander so nahe sind, daß die nach der klassischen Theorie mit dem Strahlungsfelde verknüpften Kräfte klein sind, verglichen mit den konservativen Teilen der Kräfte, die von den elektrischen Ladungen in den Atomen herrühren. Wechselwirkungen dieser Art, die wir als „Zusammenstöße" bezeichnen können, bieten bekanntlich ein typisches Beispiel von der postulierten Stabilität der stationären Zustände dar, weil ja die experimentellen Resultate, wenn gedeutet auf Grundlage der Erhaltungssätze für die Energie und für die Bewegungsgröße, in Übereinstimmung sind mit der Auffassung, daß die zusammenstoßenden Atome sowohl vor wie nach dem Prozesse sich in stationären Zuständen befinden [G. d. Q., Kap. I, § 4][1]). Bei Wechselwirkungen zwischen Atomen in größerem Abstand voneinander, wo nach der klassischen Theorie von einer gleichzeitigen wechselseitigen Wirkung keine Rede sein würde, werden wir dagegen eine Unabhängigkeit bei den einzelnen Übergangsprozessen annehmen, die in bestimmtem Gegensatz zur klassischen Forderung der Erhaltung von Energie und Bewegungsgröße steht. So nehmen wir

---

[1]) Diese Betrachtungen gelten offenbar nur, insoweit man von der mit dem Zusammenstoß verbundenen Strahlung absehen kann. Obwohl in vielen Fällen die Energie dieser Strahlung sehr gering ist, dürfte ihr Auftreten doch von prinzipieller Bedeutung sein. Dies ist von Franck betont worden im Zusammenhang mit der Erklärung von Ramsauers wichtigen Resultaten (Ann. d. Phys. **64**, 513; **66**, 546, 1922) betreffend die Zusammenstöße zwischen Atomen und langsamen Elektronen, aus denen hervorzugehen scheint, daß in gewissen Fällen das Elektron frei durch das Gebäude eines Atoms fliegen kann, ohne von dessen Anwesenheit beeinflußt zu werden. In diesen Fällen sollte nämlich, wenn beim „Zusammenstoß" eine Änderung der Bewegung des Elektrons wirklich stattfände, nach der klassischen Theorie eine so große Strahlung auftreten, daß eine sinngemäße Zuordnung von Strahlung zu möglichen Übergangsprozessen, wie sie vom Korrespondenzprinzip gefordert wird, kaum erreicht werden könnte (vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **13**, 241, 1923). Nach der in dieser Arbeit vertretenen Auffassung dürfte eine solche Verbindung einerseits als um so natürlicher angesehen werden, als der Ursprung von Strahlung direkt in der Bewegung des Elektrons gesucht wird, und nicht in erster Linie in dem Vorkommen von Übergangsprozessen. Andererseits muß aber betont werden, daß wir es hier mit einem Fall zu tun haben, wo infolge der beträchtlichen Größe des klassischen Strahlungswiderstandes eine strenge Unterscheidung zwischen stationärer Bewegung und Übergangsprozessen beim jetzigen Stand der Theorie nicht durchführbar ist.

an, daß ein induzierter Übergang nicht seine direkte Ursache in einem Übergang in einem entfernten Atom hat, für den der Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand derselbe ist. In der Tat, wenn ein Atom zur Induktion eines Übergangs in einem entfernten Atom beigetragen hat, und zwar mittels des virtuellen Strahlungsfeldes, das vom virtuellen Oszillator herrührt, der einem gewissen der möglichen Übergänge nach anderen stationären Zuständen zugeordnet ist, so kann das Atom trotzdem schließlich sehr wohl einen anderen dieser Übergänge vollführen. Zwar erlauben die vorhandenen Versuche augenblicklich keine Prüfung dieser Annahmen; es möge jedoch hervorgehoben werden, daß der hier angenommene Grad von Unabhängigkeit der Übergangsprozesse die einzige Möglichkeit liefern dürfte, eine widerspruchslose Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen zu erhalten, in die Wahrscheinlichkeitsgesetze wesentlich eingehen. Diese Unabhängigkeit reduziert nicht nur die Erhaltung der Energie zu einem statistischen Gesetz, sondern auch die Erhaltung der Bewegungsgröße, denn geradeso wie wir annehmen, daß jeder durch Strahlung induzierte Übergangsprozeß von einer Energieänderung des Atoms vom Betrage $h\nu$ begleitet ist, werden wir, Einstein folgend, annehmen, daß jeder solcher Prozeß von einer Änderung der Bewegungsgröße des Atoms vom Betrage $h\nu/c$ begleitet ist. Ist der Übergang durch die virtuellen Strahlungsfelder entfernter Atome induziert, so fällt die Richtung dieser Bewegungsgröße mit der Richtung der Wellenfortpflanzung im Felde zusammen. Wenn dagegen der Übergang durch die eigene virtuelle Strahlung induziert ist, machen wir naturgemäß die Annahme, daß die Änderung der Bewegungsgröße nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilt ist, und zwar in solcher Weise, daß die Änderungen in der Bewegungsgröße, welche die von jener Strahlung in anderen Atomen induzierten Übergänge begleiten, für jede Richtung im Raum statistisch kompensiert werden.

Den Grund zur beobachteten statistischen Erhaltung der Energie und der Bewegungsgröße suchen wir also nicht in einer etwaigen Abweichung von der elektrodynamischen Lichttheorie bezüglich der Gesetze der Strahlungsfortpflanzung im freien Raum, sondern in den besonderen Eigenschaften der Wechselwirkung zwischen dem virtuellen Strahlungsfeld und den bestrahlten Atomen. So werden wir annehmen, daß diese Atome als Quellen einer sekundären virtuellen Wellenstrahlung wirken, die dieselbe Frequenz wie die einfallende Strahlung besitzt und die mit den ursprünglichen Wellen interferiert. In dem Falle, daß die Frequenz der auffallenden Strahlung mit der

Frequenz eines der den verschiedenen möglichen Übergängen zugeordneten virtuellen Oszillatoren nahe zusammenfällt, sind die Amplituden der sekundären Kugelwellen besonders groß und diese Wellen weisen zu den einfallenden Wellen solche Phasenbeziehungen auf, daß durch die Interferenz die Intensität des virtuellen Strahlungsfeldes vergrößert oder verkleinert wird und dadurch die Fähigkeit dieses Feldes, Übergänge in anderen Atomen zu induzieren, verstärkt oder geschwächt wird. Ob eine Schwächung oder Verstärkung bewirkt wird, hängt davon ab, ob der entsprechende virtuelle Oszillator einem Übergang des Atoms nach einem stationären Zustand größeren Energieinhaltes oder nach einem solchen kleineren Energieinhaltes zugeordnet ist. Diese Auffassung steht offenbar in enger Beziehung zu den Gedanken, die Einstein zur Einführung von Wahrscheinlichkeiten für induzierte Übergänge zweierlei Art Anlaß gaben, solche, wo die Energie des Atoms einen Zuwachs, und solche, wo sie eine Abnahme erfährt. Ungeachtet der für die Quantentheorie so charakteristischen raumzeitlichen Trennung der Absorptions- und Emissionsprozesse, dürfen wir dennoch in unserem Bilde eine weitgehende formale Analogie mit der klassischen Elektrodynamik erwarten, was die Wechselwirkung zwischen dem virtuellen Strahlungsfeld und den der Bewegung im Atom zugeordneten virtuellen harmonischen Oszillatoren betrifft. Es scheint tatsächlich möglich, durch diese Analogie geleitet, zu einer zusammenhängenden und ziemlich vollständigen Beschreibung der optischen Phänomene, die die Fortpflanzung des Lichtes durch ein materielles Medium begleiten, zu gelangen, wobei zu gleicher Zeit die enge Verknüpfung dieser Phänomene mit den Spektren der Atome des Mediums klar zutage tritt.

§ 3. Interferenzfähigkeit von Spektrallinien. Bevor wir näher auf das allgemeine Problem der Wechselwirkung zwischen Atomen und einem virtuellen Strahlungsfeld eingehen, werden wir in diesem Paragraphen kurz die Eigenschaften des von einem einzelnen Atom herrührenden Feldes betrachten, insoweit diese mit der Interferenzfähigkeit des von ein und derselben Quelle ausgehenden Lichtes verknüpft sind. Die Konstitution dieses Feldes hat offenbar nichts mit den Besonderheiten der Übergangsprozesse selbst zu schaffen, deren Dauer wir als jedenfalls nicht groß, verglichen mit einer Periode der Strahlung oder der Bewegung der Teilchen im Atom, annehmen werden. Diese Prozesse bezeichnen nach unserer Auffassung eben nur den Abschluß des Zeitintervalls, innerhalb dessen das Atom imstande ist, mittels der korrespondierenden virtuellen Oszillatoren mit anderen Atomen zu kommunizieren.



Dagegen wird eine obere Grenze für die Interferenzfähigkeit offenbar durch die mittlere Zeit gegeben sein, während welcher das Atom in dem dem betrachteten Übergang zugehörigen Anfangszustand verbleibt. Die auf dem Korrespondenzprinzip fußende Abschätzung dieser mittleren Lebensdauer der stationären Zustände hat durch die wohlbekannten Versuche über die Leuchtdauer von in ein hohes Vakuum austretenden Kanalstrahlen eine allgemeine Bestätigung erhalten (vgl. G. d. Q., Kap. II, § 4). Die Deutung dieser Versuche gestaltet sich im Lichte unserer neuen Auffassung sehr einfach. Man sieht nämlich, daß nach dieser Auffassung der Verlauf des Leuchtens nicht von den Eigentümlichkeiten der Übergänge herrührt, sondern nur von der relativen Anzahl der Atome in verschiedenen stationären Zuständen in den verschiedenen Teilen des Strahles. Wenn zum Beispiel alle austretenden Atome dieselbe Geschwindigkeit besitzen, und sich ursprünglich im selben Zustande befinden, so dürfen wir erwarten, daß für alle Spektrallinien, die Übergängen aus diesem Zustande zugeordnet sind, die Leuchtkraft dem Strahle entlang genau in demselben Maße exponentiell abnimmt. Das heute vorliegende Versuchsmaterial ist kaum zureichend, um diese Betrachtungen jetzt schon zu prüfen.

Wenn wir nach der Interferenzfähigkeit von Spektrallinien fragen, so wie diese von optischen Instrumenten gemessen wird, so wird die mittlere Lebensdauer der stationären Zustände freilich eine obere Grenze für diese Fähigkeit bestimmen. Wir müssen uns aber vor Augen halten, daß die beobachtbare Schärfe einer gegebenen Spektrallinie, die vom statistischen Resultat der Wirkungen einer großen Anzahl von Atomen herrührt, nicht nur von den Längen der einzelnen durch Übergänge beendeten Wellenzüge abhängt, sondern auch von einer etwaigen Unsicherheit in der Definition der Frequenz dieser Wellen. Mit Rücksicht auf die Art, in der die Frequenz der Spektrallinien durch die Beziehung (1) mit der Energie der stationären Zustände verknüpft ist, ist es von Interesse zu beachten, daß die besprochene obere Grenze für die Schärfe von Spektrallinien sich in engen Zusammenhang bringen läßt mit der Genauigkeitsgrenze für die Definition der Bewegung und der Energie in den stationären Zuständen. In der Tat setzt das Postulat von der Stabilität der stationären Zustände der Genauigkeit, womit die Bewegung in diesen Zuständen sich nach der klassischen Elektrodynamik beschreiben läßt, eine a-priori-Grenze, die in unserem Bilde auch direkt dadurch zutage tritt, daß die Tätigkeit des virtuellen Strahlungsfeldes nicht in einer kontinuierlichen Änderung der Bewegung des Atoms besteht, sondern

in der Induktion von Übergängen, bei denen die Energie und die Bewegungsgröße des Atoms eine endliche Änderung erleiden (G. d. Q., Kap. II, § 4). In dem Grenzgebiet, wo die Bewegungen in den zwei stationären Zuständen sich verhältnismäßig nur wenig voneinander unterscheiden, fällt die obere Grenze der Interferenzfähigkeit der einzelnen Wellenzüge mit der Genauigkeitsgrenze zusammen, mit der die Strahlungsfrequenz mittels (1) bestimmt ist, wenn der Einfluß der Ungenauigkeit in der Definition der beiden Zustände nach der Art unabhängiger Fehler berechnet wird. Im allgemeinen Fall, wo die Bewegungen in den zwei Zuständen sehr verschieden voneinander sein können, ist die obere Grenze der Interferenzfähigkeit der Wellenzüge eng mit der Definition der Bewegung in jenem stationären Zustand verbunden, der den Anfangszustand des Übergangs bildet. Auch hier dürfen wir jedoch erwarten, daß die beobachtbare Schärfe der Spektrallinien sich mittels der Gleichung (1) bestimmen läßt, indem man den Einfluß irgend eines Mangels in der Definition des Endzustandes mit dem Einfluß des Mangels in der Definition des Anfangszustandes der betreffenden Übergangsprozesse in ähnlicher Weise zusammensetzt wie die Zusammensetzung unabhängiger Fehler.

Eben dieser Einfluß des Definitionsmangels in beiden stationären Zuständen auf die Schärfe einer Spektrallinie ermöglicht das Bestehen einer Reziprozität zwischen der Konstitution einer Linie einerseits, wenn sie in Emission und andererseits wenn sie in Absorption erscheint, so wie die durch das Kirchhoffsche Gesetz zum Ausdruck kommende Forderung für thermisches Gleichgewicht es verlangt. In dieser Verbindung sei daran erinnert, daß die scheinbare Abweichung von diesem Gesetze, die, bezüglich der Anzahl und dem Verhalten der Linien, in dem oft beobachteten auffallenden Unterschiede zwischen dem Emissions- und dem Absorptionsspektrum eines Elements zutage tritt, in der Quantentheorie ihre direkte Erklärung findet, wenn auf den Unterschied in der statistischen Verteilung der Atome in ihren stationären Zuständen unter verschiedenen äußeren Umständen Rücksicht genommen wird.

Eng verwandt mit dem eben besprochenen Problem der Schärfe von Spektrallinien, die von Atomen unter konstanten äußeren Bedingungen herrühren, ist die Frage nach dem Spektrum, das von Atomen herrührt, wo die äußeren Kräfte sich beträchtlich ändern innerhalb eines Zeitintervalls von derselben Größenordnung wie die mittlere Lebensdauer der stationären Zustände. Einem solchen Problem begegnet man in gewissen von Starks Versuchen über den Einfluß elektrischer Felder auf Spektrallinien. In diesen Versuchen bewegen

sich die strahlenden Atome mit großen Geschwindigkeiten, und die Zeitabschnitte innerhalb deren sie von einem Punkt zu einem anderen gelangen, wo die Intensität des Feldes ganz verschieden ist, sind nur ein kleiner Bruchteil der Lebensdauer der mit den untersuchten Linien verknüpften stationären Zustände. Trotzdem fand Stark, daß, abgesehen von einem Dopplereffekt der gewöhnlichen Art, die von den bewegten Atomen ausgehende Strahlung in jedem Punkte in derselben Weise vom elektrischen Felde beeinflußt wurde, wie die Strahlung von ruhenden Atomen durch die konstante Wirkung der Feldstärke in diesem Punkte beeinflußt sein würde. Während die Deutung dieses Resultats, wie von verschiedenen Verfassern betont worden ist[1]), zu Schwierigkeiten Anlaß gibt, wenn man an der bisherigen quantentheoretischen Beschreibung der Verbindung zwischen Strahlung und Übergangsprozessen festhält, sind Starks Resultate offenbar in Übereinstimmung mit dem in dieser Abhandlung zugrunde gelegten Bilde. In der Tat wird die Bewegung in den stationären Zuständen, während die Atome das Feld durchlaufen, sich kontinuierlich ändern, und dasselbe wird daher der Fall sein mit den virtuellen harmonischen Oszillatoren, die den möglichen Übergängen zugeordnet sind. Das von den sich bewegenden Atomen herrührende virtuelle Strahlungsfeld wird deshalb dasselbe sein, wie wenn die Atome während ihres ganzen Weges sich in einem Felde konstanter Intensität bewegt hätten, jedenfalls wenn — wie es in Starks Versuchen der Fall war — die von anderen Teilen ihres Weges herrührende Strahlung daran verhindert ist, jene Teile des Apparates zu erreichen, wo die Beobachtung des Phänomens stattfindet. Man wird sehen, daß bei einem Problem dieser Art auch eine weitreichende Reziprozität zwischen den beobachtbaren Emissions- und Absorptionserscheinungen gesichert ist, und zwar dank der unserem Bilde eigenen Symmetrie bezüglich der Koppelung zwischen Übergangsprozessen in der einen oder anderen Richtung einerseits und dem Strahlungsfelde andererseits.

§ 4. Quantentheorie der Spektren und optische Phänomene. Obgleich nach der Quantentheorie die Beobachtung optischer Phänomene schließlich durch Übergangsprozesse bedingt ist, muß die sinngemäße Deutung dieser Erscheinungen dennoch, wie in der Einleitung betont, jene kontinuierlichen Züge enthalten, welche für die klassische elektrodynamische Theorie der Lichtfortpflanzung durch materielle Medien so charakteristisch sind. Nach dieser Theorie sind

[1]) Vgl. K. Försterling, ZS. f. Phys. **10**, 387, 1922 und A. J. Dempster, Astrophys. Journ. **57**, 193, 1923.

die Erscheinungen der Reflexion, Refraktion und Dispersion einer Zerstreuung des Lichtes zuzuschreiben, welche infolge der von den elektromagnetischen Kräften des Strahlungsfeldes verursachten erzwungenen Schwingungen der elektrischen Teilchen in den einzelnen Atomen stattfindet. Das Postulat der Stabilität der stationären Zustände bringt beim ersten Anblick, was diesen Punkt betrifft, eine fundamentale Schwierigkeit mit sich. Der Gegensatz wurde aber wie erwähnt in gewissem Maße durch das Korrespondenzprinzip aufgehoben, das dazu führte, die Reaktion eines Atoms auf ein Strahlungsfeld mit der Streuung zu vergleichen, die nach der klassischen Theorie von einer Anzahl von virtuellen harmonischen Oszillatoren herrühren würde, die den verschiedenen möglichen Übergängen zugeordnet sind. Dabei soll man jedoch bedenken, daß die Analogie zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie, so wie sie durch das Korrespondenzprinzip formuliert wird, wesentlich formaler Natur ist, was besonders durch den Umstand unterstrichen wird, daß nach der Quantentheorie die Absorption und Emission von Strahlung an verschiedene Übergangsprozesse und somit an verschiedene virtuelle Oszillatoren geknüpft sind. Es ist aber eben dieser für die Deutung der experimentellen Resultate über Emissions- und Absorptionsspektren so wesentliche Punkt, der anzuzeigen scheint, wie die Streuungserscheinungen mit der Wirkung der virtuellen Oszillatoren bezüglich Strahlungsemission und -absorption verknüpft sind. Es ist die Absicht, in einer späteren Abhandlung zu zeigen, wie sich bei der jetzigen Auffassung eine quantitative Dispersionstheorie, die der Ladenburgschen ähnlich ist, ausbauen läßt[1]. Hier werden wir uns damit begnügen, nochmals den kontinuierlichen Charakter der optischen Phänomene hervorzuheben, der keine Deutung im Sinne einer kausalen Verknüpfung mit Übergangsprozessen im fortpflanzenden Medium zuzulassen scheint.

Einem lehrreichen Beispiel dieser Betrachtungen begegnen wir in den Versuchen über Absorptionsspektren. Man darf nämlich, streng genommen, nicht behaupten, wie es oft der Kürze halber getan wird, daß die ausgesprochene Absorption in einatomigen Dämpfen für Licht, dessen Frequenzen mit gewissen Linien im Emissionsspektrum der Atome zusammenfallen, ihre Ursache in den Übergangsprozessen hat, die in den Atomen des Dampfes auftreten, und die durch jene Wellenzüge in der einfallenden Strahlung induziert sind, die die Frequenz der Absorptionslinien besitzen. Daß diese Linien im Spektroskop

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Die Hauptzüge einer solchen Theorie sind von Kramers in einer bald erscheinenden Mitteilung in „Nature“ kurz beschrieben.



erscheinen, ist der Intensitätsabnahme der einfallenden Strahlung zu verdanken, die infolge der Eigenart der von jedem der beleuchteten Atome ausgehenden sekundären Kugelwellen stattfindet; die induzierten Übergänge spielen dabei nur die Rolle eines begleitenden Effektes, durch den die statistische Erhaltung der Energie gesichert wird. Die Anwesenheit der sekundären kohärenten Wellenzüge ist zugleich für die an die Absorptionslinien geknüpfte anomale Dispersion verantwortlich und tritt außerdem besonders deutlich zutage in dem von Wood[1]) entdeckten Phänomen der selektiven Spiegelung an der Wand des Behälters eines Metalldampfes unter genügend hohem Druck. Das Auftreten von induzierten Übergängen zwischen stationären Zuständen bei der selektiven Absorption wird zur selben Zeit unmittelbar in der Fluoreszenzstrahlung beobachtet, die zu einem wesentlichen Teil von der Anwesenheit einer kleinen Anzahl von Atomen, welche durch die Bestrahlung in einen stationären Zustand höherer Energie übergeführt wurden, herrührt. Bekanntlich läßt sich die Fluoreszenzstrahlung durch Beimischung von fremden Gasen unterdrücken. Was den von den Atomen in den höheren stationären Zuständen herrührenden Teil der Strahlung betrifft, wird diese Erscheinung durch Zusammenstöße erklärt, die ein beträchtliches Anwachsen der Wahrscheinlichkeit des Atoms in seinen Normalzustand zurückzukehren bewirken. Zugleich werden der aus der kohärenten Streustrahlung bestehende Teil der Fluoreszenzstrahlung ebenso wie die Erscheinungen der Absorption, Dispersion und Reflexion bei Beimischung von fremden Gasen solche Änderungen erleiden, die mit der durch die Stöße hervorgerufenen Verbreiterung der Spektrallinien in Verbindung gebracht werden können[2]). Man wird sehen, daß eine Auffassung von den Absorptionserscheinungen, die von der soeben beschriebenen wesentlich abweicht, sich kaum aufrechterhalten läßt, jedenfalls wenn gezeigt werden kann, daß die Absorption von Spektrallinien qualitativ von der Intensität der Strahlungsquelle unabhängig ist, ähnlich wie es schon für die gewöhnlichen Erscheinungen der Reflexion und Refraktion nachgewiesen wurde, wo Übergänge im Medium nicht in derartiger Weise vorkommen (vgl. G. d. Q., Kap. III, § 3).

Ein anderes interessantes Beispiel liefert das Problem der Zerstreuung des Lichtes durch freie Elektronen. Wie von Compton mittels Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen nachgewiesen wurde, ist diese Streuung von einer Frequenzänderung begleitet, die in

---

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **23**, 689, 1915.

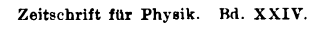
[2]) Vgl. z. B. Chr. Füchtbauer und G. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922.

verschiedenen Richtungen verschieden ist, und die mit der Konstitution der nach der klassischen Theorie von einer gedachten bewegten Quelle ausgesandten Strahlung in Übereinstimmung ist. Compton erreichte, wie erwähnt, eine formale Deutung dieser Erscheinung auf Grund der Lichtquantentheorie, indem er annahm, daß ein Elektron ein Quantum des einfallenden Lichtes aufnehmen, und zu gleicher Zeit in einer anderen Richtung ein Lichtquantum wieder aussenden kann. Bei diesem Vorgang erhält das Elektron in gewisser Richtung eine gewisse Geschwindigkeit, die ebenso wie die Frequenz des wieder ausgesandten Lichtes durch die Gesetze der Erhaltung der Energie und der Bewegungsgröße bestimmt ist, wobei jedem Lichtquantum eine Energie $h\nu$ und eine Bewegungsgröße $h\nu/c$ zugeschrieben wird. Im Gegensatz zu diesem Bilde sehen wir die Zerstreuung der Strahlung durch die Elektronen als eine kontinuierliche Erscheinung an, an der jedes Elektron durch die Aussendung von sekundären kohärenten Wellen beteiligt ist; die einfallende virtuelle Strahlung gibt dabei bei jedem Elektron zu einer Reaktion Anlaß, die der Zerstreuung ähnlich ist, die man nach der klassischen Theorie von einem Elektron erwarten würde, das die Geschwindigkeit der oben erwähnten gedachten Strahlungsquelle besitzt, und unter Einfluß des Strahlungsfeldes erzwungene Schwingungen ausführt. Daß in diesem Fall der virtuelle Oszillator sich mit einer Geschwindigkeit bewegt, die von jener der bestrahlten Elektronen selbst verschieden ist, bedeutet freilich einen Zug, der den klassischen Ideen besonders fremdartig gegenübersteht. Im Hinblick auf die grundsätzlichen Abweichungen von der klassischen raumzeitlichen Beschreibung, die der Idee von virtuellen Oszillatoren überhaupt innewohnen, scheint es bei dem jetzigen Stande der Theorie jedoch kaum gerechtfertigt, eine formale Deutung wie die betrachtete verurteilen zu wollen. Eine solche Deutung scheint im Gegenteil sogar erforderlich, wenn man von den beobachteten Erscheinungen, bei deren Beschreibung die Wellenauffassung der Strahlung ja eine wesentliche Rolle spielt, Rechenschaft ablegen will. Gerade so wie in Comptons Theorie nehmen wir zur selben Zeit an, daß das bestrahlte Elektron eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besitzt, in jeder gegebenen Richtung eine gewisse endliche Änderung seiner Bewegungsgröße zu erfahren. Durch diesen Effekt, welcher in der Quantentheorie an die Stelle der kontinuierlichen Übertragung von Bewegungsgröße tritt, die nach der klassischen Theorie eine Streuung der beschriebenen Art begleiten würde, ist die statistische Erhaltung der Bewegungsgröße gesichert, analog zu der oben besprochenen statistischen Erhaltung der Energie bei dem Phänomen der Absorptionsspektren.

In der Tat zeigen die von **Pauli** abgeleiteten Wahrscheinlichkeitsgesetze für den Austausch von Bewegungsgröße bei der Wechselwirkung von freien Elektronen und Strahlung eine wesentliche Analogie zu den **Einstein**schen Gesetzen, die für die Übergänge zwischen wohldefinierten stationären Zuständen eines Atomsystems Geltung haben. Die in § 2 erwähnten Betrachtungen von **Einstein** und **Ehrenfest** sind besonders dazu geeignet, diese Analogie hervorzuheben.

Einem Problem, das der Lichtzerstreuung durch freie Elektronen ähnlich ist, begegnen wir bei der Lichtstreuung durch ein Atom, unabhängig davon, ob die Frequenz der Strahlung groß genug ist, um Übergänge zu induzieren, bei denen ein Elektron ganz vom Atom entfernt wird. Um statistische Erhaltung der Bewegungsgröße zu sichern, müssen wir nämlich, wie von **Pauli** und neuerdings auch von **Smekal**[1]) betont, annehmen, daß Übergangsprozesse vorkommen können, bei denen die Bewegungsgröße des streuenden Atoms eine endliche Änderung erfährt, ohne daß dabei, wie bei den gewöhnlichen in der Spektraltheorie betrachteten Übergangsprozessen, die relative Bewegung der Teilchen im Atom sich ändert. Man wird auch einsehen, daß nach unserem Bilde Übergangsprozesse der besprochenen Art eng an die optischen Streuungserscheinungen geknüpft sind in einer Weise, die der Verknüpfung der Spektralerscheinungen mit den Übergangsprozessen, bei denen die innere Bewegung im Atom sich ändert, analog ist. Auf Grund der großen Masse des Atomkerns ist die Geschwindigkeitsänderung des Atoms bei solchen Übergängen jedoch so klein, daß sie keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Energie des Atoms und auf die Frequenz der Streustrahlung haben wird. Trotzdem ist es von prinzipieller Bedeutung, daß die Übertragung der Bewegungsgröße ein diskontinuierlicher Prozeß ist, während die Streuung selbst eine wesentlich kontinuierliche Erscheinung ist, an der alle bestrahlten Atome teilhaben, unabhängig von der Intensität der einfallenden Strahlung. Die diskontinuierlichen Änderungen in der Bewegungsgröße der Atome sind die Ursache der beobachtbaren Einwirkungen auf die Atome, die als Strahlungsdruck beschrieben werden. Diese Auffassung genügt offenbar den Forderungen für Temperaturgleichgewicht zwischen einem (virtuellen) Strahlungsfeld und einer reflektierenden Oberfläche, die von **Einstein**[2]) hergeleitet wurden und in denen er eine Stütze für die Lichtquantentheorie erblickte. Zu gleicher Zeit braucht es kaum hervorgehoben zu werden,

[1]) A. **Smekal**, Naturwissenschaften **11**, 875, 1923.
[2]) A. **Einstein**, Phys. ZS. **10**, 817, 1909.



daß sie auch mit der scheinbaren Kontinuität bei tatsächlichen Beobachtungen über Strahlungsdruck in Übereinstimmung ist. Wenn wir nämlich einen festen Körper betrachten, so wird eine Änderung um $h\nu/c$ in dessen totaler Bewegungsgröße vollkommen unbemerkbar, und für sichtbares Licht sogar verschwindend klein sein, verglichen mit den unregelmäßigen Änderungen in der Bewegungsgröße eines Körpers, der im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht. Bei der Diskussion der tatsächlichen Versuche muß man jedoch zu gleicher Zeit beachten, daß die Häufigkeit solcher Vorgänge oft so groß sein wird, daß wir der Frage begegnen, ob wir die Zeitdauer der Übergänge selbst vernachlässigen können, oder, mit anderen Worten, ob schon die Grenze überschritten ist, innerhalb welcher die Formulierung der Prinzipien der Quantentheorie Gültigkeit besitzt (vgl. G. d. Q., Kap. II, § 5).

Die letzten Betrachtungen geben ein Beispiel davon, wie unsere Auffassung der optischen Phänomene eine natürliche Verknüpfung mit der gewöhnlichen kontinuierlichen Beschreibung der makroskopischen Phänomene erlaubt, für deren Deutung die Maxwellsche Theorie so wundervoll geeignet ist. Der Vorzug, welcher in dieser Hinsicht unserer Formulierung der Prinzipien der Quantentheorie, verglichen mit der üblichen Darstellung dieser Theorie, zukommt, läßt sich vielleicht noch deutlicher illustrieren an der Hand der Erscheinung der Aussendung elektromagnetischer Wellen, z. B. durch eine Antenne, wie in der Radiotelegraphie. In diesem Fall ist eine sinngemäße Beschreibung der Erscheinungen im Sinne einer Strahlungsaussendung während getrennter aufeinanderfolgender Übergangsprozesse zwischen gedachten stationären Zuständen der Antenne nicht möglich. Hält man sich nämlich die Kleinheit der Energieänderungen bei den Übergängen vor Augen, sowie die Größe der Energiestrahlung von der Antenne pro Zeiteinheit, so sieht man, daß die Dauer der einzelnen Übergangsprozesse nur ein außerordentlich kleiner Bruchteil einer Schwingungsperiode der Elektrizität in der Antenne sein kann, und daß es folglich nicht gerechtfertigt ist, das Resultat eines jener Prozesse als die Aussendung eines Zuges von Wellen dieser Periode zu beschreiben. Bei unserer jetzigen Auffassung beschreiben wir aber die Tätigkeit der Elektrizitätsschwingungen in der Antenne als das Zustandebringen eines (virtuellen) Strahlungsfeldes, welches vermittelst Wahrscheinlichkeitsgesetzen wieder Änderungen in der Bewegung der Elektronen induziert. Diese Änderungen dürfen wir in diesem Falle als praktisch kontinuierlich ansehen, denn selbst wenn es möglich wäre, eine Unterscheidung einzelner Energieschritte $h\nu$ aufrechtzuhalten,

so würde die Größe dieser Schritte ganz zu vernachlässigen sein, verglichen mit der Energie der Antenne. Man beachte in dieser Verbindung, daß das Hervorheben des „virtuellen“ Charakters des Strahlungsfeldes, was bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft für die sinngemäße Beschreibung atomarer Erscheinungen so notwendig scheint, automatisch in einem Falle wie dem hier betrachteten seine Bedeutung verliert, wo das Feld, insoweit es seine beobachtbare Wechselwirkung mit der Materie betrifft, alle diejenigen Eigenschaften aufweist, die in der klassischen Elektrodynamik einem elektromagnetischen Felde zugeschrieben werden.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

Das Wesen der relativistischen Röntgendubletts.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 15. März 1924.)

Es werden eine Reihe experimenteller Tatsachen besprochen, welche mit der relativistischen Auffassung der Röntgendubletts unvereinbar sind und statt dessen eine Deutung analog den optischen Alkalidubletts befürworten. Die Frage, warum beide Dublettarten relativistische Intervallformeln befolgen, wird als fundamentale Schwierigkeit für die Quantentheorie des Atombaues angesehen.

Vor kurzem ist in dieser Zeitschrift [1]) ein Weg zur modellmäßigen Deutung der Röntgenspektren beschritten worden, der im Gegensatz zu der von Sommerfeld 1916 eingeführten relativistischen Theorie [2]) sich auf die enge, wohl zuerst von Grotrian [3]) bemerkte Analogie zwischen dem Röntgenterm-Strukturschema und den optischen Dublettermen stützt. Inzwischen haben sich weitere experimentelle Beweise für diese Auffassung der relativistischen Dubletts ergeben.

Der Unterschied beider Auffassungen werde zunächst am Beispiel der Röntgen-L-Niveaus erläutert: Wegen des mit $(Z-s)^4$ proportionalen relativistischen Intervalls $L_{II}L_{III}$ schreibt Sommerfeld (im Anschluß an die Bohr-Grotriansche Grundvorstellung über die Röntgentermkomplexität) das Niveau L_{III} dem Herausheben eines 2_2-Elektrons aus der Kreisbahn-2_2-Schale, L_{II} dem Herausheben eines 2_1-Elektrons aus der Ellipsenbahnschale 2_1 zu, demnach L_I dem Herausheben eines 2_1-Elektrons aus derselben 2_1-Schale. Unsere Spezialisierung der Bohr-Grotrianschen Grundvorstellung behauptet hingegen, sowohl L_{III} wie L_{II} werde durch Zerstörung der 2_2-Schale, und nur L_I durch Zerstörung der 2_1-Schale hervorgerufen; damit wird zugleich die relativistische Deutung des Intervalls $L_{II}L_{III}$ bestritten. An ihrer Stelle behaupten wir die Analogie von $L_{II}L_{III}$ zu den optischen Dubletts.

Die optischen Dubletts kommen bekanntlich [4]) zustande durch zwei verschiedene Neigungen der n_k-Bahn des optischen Leuchtelektrons gegen den Atomrumpf; die Neigung wird bestimmt durch eine

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **16**, 391, 1923.

[2]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **51**, 125, 1916; vgl. auch Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl.

[3]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 117, 1921.

[4]) A. Landé, ebenda **5**, 231, 1921; **15**, 189, 1923; Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 585, 1919.

zu n und k hinzutretende dritte Quantenzahl j, die den jeweilig resultierenden Drehimpuls des Atoms als ganzes angibt (Komplextermzustand n_{kj}). Die enge auch modellmäßige Analogie der durch Coster und Wentzel geordneten Röntgenterme zu den optischen Dubletttermen soll folgende Gegenüberstellung zeigen (Tabelle 1):

Tabelle 1.

Röntgenterm	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}
n_{kj}	1_{11}	2_{11}	2_{21}	2_{22}	3_{11}	3_{21}	3_{22}	3_{32}	3_{33}
Dubletterm	$1\,\mathfrak{s}$	$2\,\mathfrak{s}$	$2\,\mathfrak{p}_2$	$2\,\mathfrak{p}_1$	$3\,\mathfrak{s}$	$3\,\mathfrak{p}_2$	$3\,\mathfrak{p}_1$	$3\,\mathfrak{d}_2$	$3\,\mathfrak{d}_1$

Wir ordnen nämlich jedem Röntgenterm ein „Röntgenleuchtelektron“ n_{kj} mit entsprechender Neigung (j) gegen den Rumpf zu, ohne dabei die Bohr-Grotriansche Grundvorstellung zu verlassen (siehe unten). Im Gegensatz zur Tabelle 1 nimmt Sommerfeld bei seiner relativistischen Deutung folgende n_k-Bahnen für dieselben Röntgenterme in Anspruch (Atombau, 3. Aufl., S. 634):

Tabelle 2.

Röntgenterm	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}
n_k	1_1	2_1	2_1	2_2	3_1	3_1	3_2	3_2	3_3

Sommerfelds Schlußweise kann kurz so wiedergegeben werden: Da L_{II} und L_{III} ein relativistisches Dublett bilden, so gehören L_{II} und L_{III} zu verschiedenen Bahnen 2_1 und 2_2. Für L_{I} bleibt dann noch die Ellipsenbahn 2_1 übrig.

Mit demselben Recht kann man aber offenbar auch umgekehrt schließen: Da L_{I} und L_{II} ein Abschirmungsdublett bilden, so gehören L_{I} und L_{II} zu verschiedenen Bahnen 2_1 und 2_2. Für L_{III} bleibt dann noch die Kreisbahn 2_2 übrig.

Beide Anschauungen stimmen bezüglich der n_k-Schalenzerstörung bei L_{I} und L_{III} überein, aber nicht bei dem „Zwischenniveau“ L_{II}. Gleichzeitig gehen natürlich die zugrunde liegenden Modellvorstellungen beider Anschauungen weit auseinander (siehe unten).

Die eben gegenübergestellten zwei Schlußweisen zeigen, daß die Intervallverhältnisse der Röntgenterme keine Entscheidung zwischen Sommerfelds und unserer Auffassung geben. Auch das $(Z-s)^4$-Gesetz, welches Sommerfeld zum Anlaß seiner relativistischen Auffassung nahm, spricht andererseits für die Auffassung, daß diese Dubletts denselben Ursprung wie die optischen Dubletts haben.

Denn auch letztere befolgen annähernd ein $(Z - s)^4$-Gesetz, wie folgende Tabelle[1]) für die Dubletts $2\mathfrak{p}_1 - 2\mathfrak{p}_2$ zeigt[2]):

Tabelle 3.

	Li (3)	Be+ (4)	B++ (5)	C+++ (6)
$\Delta\nu$ beobachtet	0,34	6,6	30,9	68,5
s berechnet	2,0	1,9	1,9	2,2
	Na (11)	Mg+ (12)	Al++ (13)	Si+++ (14)
$\Delta\nu$ beobachtet	17,2	91,5	238	460
s berechnet	9,0	8,9	9,1	9,4

Im folgenden werden nun einige Gesichtspunkte und Tatsachen zusammengestellt, welche die eindeutige Entscheidung zwischen den bisher offengelassenen Anschauungen von Sommerfeld und Verf. zu bringen scheinen.

1. Für die Zuordnung der Röntgenterme zu den n_k-Bahnen gemäß Tabelle 1 und nicht Tabelle 2 spricht die Form der von Coster und Wentzel angewandten Auswahlregeln bei der Kombination der Röntgenterme. Schreibt man nämlich den Röntgentermen Quantenzahlen n, k, j zu wie in Tabelle 1, so sprechen sich diese Auswahlregeln in der bekannten Form aus: Es sind nur die Übergänge

$$k \begin{cases} \nearrow k+1 \\ \searrow k-1 \end{cases} \qquad j \begin{cases} \nearrow j+1 \\ \rightarrow j \\ \searrow j-1 \end{cases}$$

erlaubt. Bei den Röntgentermen haben also k und j entsprechende Bedeutung wie bei den optischen n_{kj}-Termen. Wäre dagegen Sommerfelds Zuordnung der n_k-Bahnen (Tabelle 2) richtig, so würden Röntgenlinien auch durch Übergänge $k \to k$ entstehen, entgegen dem Korrespondenzprinzip.

2. Die Komplexstruktur der Röntgenterme K, L, M usw. zeigt bei Annahme der n_{kj}-Zuordnung von Tabelle 1 völlige Analogie zu der Struktur der Dubletterme n_{kj} (vgl. erste und dritte Zeile von Tabelle 1). Diese Struktur wird beherrscht durch die Regeln:

$$\begin{array}{lll} j = k \quad \text{und} \quad j = k-1 & \text{für } k = 2, 3, 4 \ldots \\ j \text{ nur } = k & \text{für } k = 1. \end{array}$$

[1]) $\Delta\nu$ bei Si+++ nach Fowler, Al++ nach Paschen, C+++ gemessen von W. W. Shaver (Toronto 1923), erkannt als C+++ von Millikan, B++ nach Millikan, die übrigen Dubletts nach der Zusammenstellung von Paschen-Götze.

[2]) S. Goudsmith hat bereits 1921 versucht (Naturw. 9, 995, 1921) die Dubletts der optischen Serien durch eine relativistische Formel darzustellen.



Speziell ist analog zu der Einfachheit der optischen $\mathfrak{s}$-Terme ($k = 1$) auch nur je ein Röntgenterm $k = 1$ vorhanden, während mit $k > 1$ je zwei Röntgenterme auftreten. Der modellmäßige Grund für diese Termstruktur wird unten zwanglos im Anschluß an die der optischen Terme erklärt werden können. Bei Sommerfelds Auffassung (Tabelle 2) ist dagegen gar nicht einzusehen, warum zwar die Röntgenterme k in je zwei durch ein Abschirmungsintervall getrennten Niveaus vertreten sind, der Röntgenterm des jeweilig größten k aber nur einfach ist.

3. Auf ein weiteres Argument hat mich Herr Grotrian und fast gleichzeitig Herr Sommerfeld hingewiesen. Im periodischen System [vgl. z. B. Bohr und Coster[1])] erscheinen die Röntgenniveaus eines relativistischen Dubletts in der Regel erstmalig bei ein und demselben bzw. bei zwei dicht benachbarten Elementen, woraus hervorgeht, daß sie derselben Zwischenschale entspringen. Wäre die relativistische Auffassung richtig, d. h. entsprängen diese Dubletts verschiedenen Zwischenschalen, so müßte auch ihr Auftreten nacheinander zu erkennen sein, getrennt durch die Elemente, bei denen sich die eine Zwischenschale vervollständigt.

4. Sommerfelds Auffassung stützt sich besonders auf die durch das Experiment bestätigte Voraussage der relativistischen Theorie, daß die Dublettbreite in großer Näherung proportional $(Z - s)^4 : n^3$ sei, wo n die Hauptquantenzahl der relativistisch verschiedenen zwei Ellipsen angibt. (Sommerfelds Theorie bestimmt überdies auch den Proportionalitätsfaktor.) Dieselbe Proportionalität mit $(Z - s)^4 : n^3$ findet sich aber auch bei den optischen Dubletts, wie Tabelle 4 zeigt. Für s ist hier 9, für n die effektive Hauptquantenzahl zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 4.

$n\mathfrak{p}$	$2\mathfrak{p} : 3\mathfrak{p} : 4\mathfrak{p} : 5\mathfrak{p}$	$(Z-9)^4$
Na ($Z = 10$)	**17,18 : 5,49 : 2,49 : 1,50**	**2^4**
Mg^+ ($Z = 11$)	**91,55 : 30,5 : 14,1 : 7,6**	**3^4**
Al^{++} ($Z = 12$)	238 : 80,17 : 39,15 : 20,59	4^4
$(1/n)^3$	$(^1/_2)^3 : (^1/_3)^3 : (^1/_4)^3 : (^1/_5)^3$	

5. Neben diesen allgemeinen Gesichtspunkten erhält man noch besondere Auskunft über die Natur der Röntgenterme aus dem opti-

[1]) N. Bohr u. D. Coster, ZS. f. Phys. 12, 343, 1923, besonders Fig. 3 u. 4.



schen **Serienspektrum des Neons** ($Z = 10$). Dieses beruht nach Paschen auf zwei gesonderten Termsystemen, deren Grenzen um rund 780 Wellenzahlen gegeneinander verschoben sind. Grotrian, l. c., hat erkannt, daß $\varDelta \nu = 780$ gerade übereinstimmt mit dem Intervall $L_{II} - L_{III}$ für $Z = 10$, das sich aus den gemessenen Röntgendubletts höherer Atome nach dem $(Z - s)^4$-Gesetz durch Extrapolation ergibt. Das bedeutet also nach Grotrian: Trennt man ein äußeres Elektron (Leuchtelektron) ganz vom Neon ab, so bleibt der Rest in zwei Konfigurationen mit zerstörter L-Schale zurück, als L_{II}-Term- bzw. als L_{III}-Termzustand. Tabelle 1 behauptet aber speziell, daß beide Konfigurationen L_{II} und L_{III} durch Entnahme des Leuchtelektrons aus derselben 2_2-Schale entstehen. Den Beweis dafür geben die Intervallverhältnisse und der Zeemaneffekt des Neonbogenspektrums: Würde nämlich das Leuchtelektron um eine zerstörte 2_1-Schale kreisen, so müßten seine Intervallproportionen und Zeemaneffekte denselben Gesetzen genügen, wie die vom Verf. früher [1]) zusammenfassend behandelte Multiplettklasse, die ja die Beteiligung von unabgeschlossenen n_k-Elektronen mit $k > 1$ am Rumpfimpuls ausschließt. Daß sowohl die über L_{II} wie die über L_{III} aufgebauten Neonterme der erwähnten Multiplettklasse nicht angehören, ist demnach ein sicheres Zeichen, daß im Rumpf beidemal unabgeschlossene n_k-Schalen mit $k > 1$ existieren, hier also sowohl L_{II} wie L_{III} zu einer zerstörten 2_2-Schale gehört, ihr Dublettabstand also nicht relativistisch gedeutet werden darf.

6. Die optische Dublettnatur der relativistischen Röntgendubletts wird ferner dadurch bekräftigt, daß das eben erwähnte Neon-Grundintervall $\varDelta \nu = 780$ sich einerseits nach größerem Z hin durch das $(Z - s)^4$-Gesetz an die Röntgen-$L_{II} L_{III}$-Dubletts anschließt, andererseits nach kleinerem Z hin Anschluß an die optischen Dubletts $2\mathfrak{p}_1 - 2\mathfrak{p}_2$ gewinnt, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 5.

	Li (3)	Be+ (4)	B++ (5)	C+++ (6)		Ne+ (10)
$2\mathfrak{p}_2 - 2\mathfrak{p}_1$ beob.	0,34	6,6	30	68,5	$L_{II} - L_{III}$	780
s berechnet . .	2,0	1,9	1,9	2,2	s ber.	3,1

Die s-Werte sind hier aus der Formel $\varDelta \nu = \frac{1}{8} (Z - s)^4$ berechnet. s ergibt sich bei Ne^+ um ungefähr 1 größer als bei den zuerst angeführten Elementen. Dies ist auch modellmäßig leicht verständlich,

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

weil hier eine Zweierschale mehr sich an der Abschirmung beteiligt (siehe unten).

Zur Vorbereitung der modellmäßigen Deutung der Analogie zwischen Alkalidubletts und relativistischen Röntgendubletts sei daran erinnert, daß jede Elektronenschale im abgeschlossenen Zustande im ganzen den Drehimpuls Null hat, mit Ausnahme der innersten 1_1-Schale vom Quantenimpuls 1. Das geht nicht nur aus den periodisch wiederkehrenden Grundzügen der optischen Spektren beim Fortschreiten im periodischen System hervor, sondern auch aus der speziellen Multiplettstruktur, den Intervallbeziehungen und den Zeemaneffekten ihrer Terme. — Es werde nun z. B. von den sechs Elektronen der impulslos abgeschlossenen 3_2-Schale eins herausgerissen, so daß die fünf übrigen sich zu einer neuen Konfiguration zusammenschließen. Wir nehmen an und werden gleich näher begründen, daß diese neue Konfiguration besteht aus einer impulslos abgeschlossenen 3_2-Schale mit $6 - 2 = 4$ Elektronen und dazu einem isolierten Elektron 3_2 für sich. Ebenso erwarten wir allgemein, daß bei Entfernung eines Elektrons aus einer impulslosen n_k-Schale sich die übrigen zu der nächstniedrigeren (zwei Elektrone weniger enthaltenden) impulslosen Konfiguration und einem isolierten Elektron zusammenfinden[1]). Letzteres könnte man als das „Leuchtelektron" des Röntgenterms bezeichnen. Das Atominnere in einem solchen Röntgentermzustand hat dann außer impulslosen Schalen noch die innerste 1_1-Schale vom Impuls 1 und das Röntgenleuchtelektron vom Impuls k. Der Sachverhalt entspricht also den optischen Termzuständen der Dubletterme, z. B. des Na-Atoms: Eine innere 1_1-Schale vom Impuls 1, mehrere abgeschlossene Schalen vom Impuls 0 und ein Leuchtelektron vom Impuls k. Entsprechend dem Verhalten des äußeren Leuchtelektrons beim Na wird man demnach auch bei den Röntgentermen zwei Bahnstellungen des Röntgenleuchtelektrons k gegen den inneren Rumpfimpuls 1 erwarten, indem k und 1 sich zu zwei verschiedenen Werten j des resultierenden Impulses zusammensetzen. Eine Ausnahme muß dabei nur für den niedrigsten Wert $k = 1$ auftreten, und zwar aus denselben bekannten Gründen, aus denen auch der Dublett-$\mathfrak{S}$-Term einfach ist.

Die soeben vertretene Modellauffassung der Vorgänge bei der Ionisierung einer abgeschlossenen Schale wird wesentlich gestützt durch einen Fund von Fowler, der durch den Zeemaneffekt von Back sichergestellt ist, daß das Kohlefunkenspektrum (C^+) eben-

[1]) Über den Sonderfall der zerstörten Viererschale siehe unten.



solche Dubletts zeigt wie die Alkali-Bogenspektren, d. h. daß C^+ ebenso wie die neutralen Alkalien den Rumpfimpuls 1 besitzt. Da bei den Alkalien der Rumpfimpuls 1 von der inneren 1_1-Schale herrührt, kann der Rumpfimpuls 1 des C^+ nur dadurch erklärt werden, daß von den drei zurückbleibenden Elektronen der 2_1-Tetraederschale das eine zum Leuchtelektron k des C^+-Spektrums wird, die beiden andern aber zusammen den Impuls der inneren 1_1-Schale nicht vermehren, sei es, daß sie zusammen impulslos sind, sei es, daß ihr Impuls sich mit dem Impuls 1 der 1_1-Schale zum resultierenden Impuls 1 zusammensetze. Entsprechendes lernt man aus dem Bogenspektrum des Bors, welches ebenfalls nach Fowler alkaliartige Dubletts hat.

Durch die oben angeführten Gründe scheint uns die Alkalidublettnatur der relativistischen Röntgendubletts sichergestellt zu sein.

Wir möchten an diesem Ergebnis festhalten trotz der bekannten schlagenden Erfolge der Sommerfeldschen Theorie, welche die obigen Röntgendubletts aus dem relativistischen Energieunterschied zweier verschieden elliptischer Bahnen erklärt. Unsere Deutung als Neigungsdubletts zweier gleich elliptischer Bahnen verlangt also eine Umdeutung der quantitativ so gut stimmenden Formeln von Sommerfeld; diese Deutung muß dann auch auf die optischen Dubletts (allgemein Multipletts) anzuwenden sein.

Im Anschluß an den von Roschdestwenski und Heisenberg unternommenen Versuch, die optische Komplexstruktur auf magnetische Kräfte zwischen Leuchtelektron und Rumpf zurückzuführen, könnte man auch die Röntgendublettintervalle der verschiedenen Energie des Rumpfes (K-Schale, siehe oben) im magnetischen Felde des Röntgenleuchtelektrons (siehe oben) bei verschiedener Neigung ihrer Impulsachsen zuschreiben. Der Haupteinwand, der sich von vornherein gegen diesen Versuch erhebt, ist der, daß die magnetische Kraft zu einer Dublettbreite führt, die mit der dritten Potenz der abgeschirmten Kernladungszahl $(Z-s)^3$ im periodischen System anwächst, während die Erfahrung und im Einklang mit ihr Sommerfelds relativistische Theorie ein Anwachsen der obigen Röntgendubletts mit $(Z-s)^4$ gibt (abgesehen von höheren Gliedern). Dieselbe Schwierigkeit besteht auch für eine magnetische Theorie der optischen Dubletts, die mit $(Z-s)^4$ anwachsen. Der Anlaß wenigstens zur Erwägung magnetischer Kräfte besteht aber für uns darin, daß diese zu genau denselben Funktionen universeller Konstanten und Quantenzahlen führen, die Sommerfeld durch seine relativistische Rechnung unter Benutzung der Rydbergkonstanten R

und der Feinstrukturkonstanten α erhält. Dieses ebenso überraschende wie lehrreiche Resultat leitet sich folgendermaßen ab [1]).

Nach dem Gesetz von Biot und Savart ist das magnetische Feld $\mathfrak{H}$, welches ein im Abstand $\mathfrak{r}$ mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ fliegendes Elektron e am Nullpunkt erzeugt, gleich

$$\mathfrak{H} = \frac{e[\mathfrak{v}\,.\,\mathfrak{r}]}{c r^3} = \frac{e}{mc} \cdot \frac{m[\mathfrak{v}\,\mathfrak{r}]}{r^3}.$$

Darin ist $m[\mathfrak{v}\,\mathfrak{r}]$ das Impulsmoment des Elektrons auf seiner Bahnellipse und hat quantentheoretisch den Wert $kh/2\pi$. Der wirksame zeitliche Mittelwert von $\mathfrak{H}$ ergibt sich aus dem Mittelwert von $1/r^3$, nämlich mit Benutzung der Exzentrizität ε, der exzentrischen Anomalie u und der großen und kleinen Achse a und b:

$$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{1}{2\pi} \int\limits_0^{2\pi} \frac{du}{a^3(1+\varepsilon\cos u)^2} = \frac{1}{a^3(1-\varepsilon^2)^{3/2}} = \frac{1}{b^3}.$$

Dabei ist quantentheoretisch

$$b = a_H \cdot \frac{nk}{Z} \left(\text{mit } a_H = 0{,}532\,.\,10^{-8} = \frac{h^2}{4\pi^2 m c^2} \text{ bei Wasserstoff}\right).$$

Demnach wird der Mittelwert von $\mathfrak{H}$

$$\overline{\mathfrak{H}} = \frac{e}{mc} \cdot \frac{kh}{2\pi} \cdot \frac{Z^3}{n^3 k^3 a_H^3} = \frac{32\pi^5 m^2 e^7}{c h^5} \cdot \frac{Z^3}{n^3 k^2}.$$

Ist nun Δm im Quantenmaß die Differenz der Komponenten des Rumpfimpulses auf die Richtung des Leuchtelektronenimpulses in den zwei geneigten Stellungen, so wird die zu den beiden Neigungen gehörige Termdifferenz $\Delta\nu$

$$\Delta\nu = \overline{\mathfrak{H}} \cdot \mathfrak{o} \cdot \frac{\Delta m}{2\pi}$$

(wobei $\mathfrak{o} = \frac{e}{2mc}$ die Larmorfrequenz im Feld 1 bedeutet). Einsetzung von $\mathfrak{o}$ und $\overline{\mathfrak{H}}$ ergibt dann

$$\Delta\nu_{\text{magn.}} = \frac{8\pi^4 m e^8}{h^5 c^2} \cdot \frac{1}{n^3 k^2} \cdot Z^3 \cdot \Delta m.$$

Sommerfelds relativistische Theorie für den Termunterschied $\Delta\nu$ zweier verschieden exzentrischer Ellipsenbahnen $n_{k'}$ und $n_{k''}$ (wobei $|k'-k''| = 1$) gibt

$$\Delta\nu = R\alpha^2 \frac{Z^4}{n^4} \left(\frac{n-k'}{k'} - \frac{n-k''}{k''}\right) = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 k' k''}.$$

[1]) Für die magnetische Rechnung vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 8, 286, 1922, für die relativistische Rechnung A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 8. Kapitel.

Darin ist die Rydbergzahl R und die Feinstrukturkonstante α

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}, \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc},$$

daher

$$\Delta\nu_{\text{relat.}} = \frac{8\pi^4 m e^8}{h^6 c^2} \cdot \frac{1}{n^3 k' k''} \cdot Z^4.$$

Man findet also magnetisch und relativistisch bezüglich der universellen Konstanten genau die gleiche Funktion, ebenso bezüglich der Hauptquantenzahl n. Bezüglich der azimutalen Quantenzahl ergibt sich magnetisch k^2 (eine Ellipsenform verschiedener Neigung), relativistisch $k' . k''$ (zwei Ellipsenformen); dabei nimmt aber Sommerfeld für k' und k'' zwei benachbarte ganze Zahlen, während wir gezwungen sind (durch die Ergebnisse des Zeemaneffekts), für k die zwischen k' und k'' liegende halbe Zahl zu nehmen, so daß k^2 sich von $k' k''$ nur um $^1/_4$ unterscheidet (dieses $^1/_4$ spielt auch in der Theorie des Zeemaneffekts eine noch nicht aufgeklärte Rolle). Bezüglich Z ergibt sich relativistisch Z^4 (von den höheren Relativitätskorrektionen abgesehen), magnetisch $Z^3 . \Delta m$ (ebenfalls von Korrektionen des Biot-Savartschen Gesetzes bei großen Geschwindigkeiten abgesehen). Bei der wirksamen Ladung $Z = 1$ und $\Delta m = 1$ (Li-Dublett) stimmen also beide $\Delta\nu$-Ausdrücke überein.

Besonders sei darauf hingewiesen, daß Sommerfelds relativistische Theorie für das Intervall zwischen zwei nicht benachbarten Röntgenniveaus (kj und $k'j' = k - 1,\ j - 1$) durch obige Überlegungen nicht betroffen wird. Unter anderem bleiben auch die Betrachtungen von Bohr und Coster (l. c.) unberührt.

Nachtrag. In den obigen Betrachtungen ist der Gegensatz zwischen der formal so erfolgreichen relativistischen Theorie der Röntgendubletts und ihrer wohl nicht mehr anzuzweifelnden optischen Dublettnatur stark unterstrichen. Dieser Gegensatz besteht, solange die Bohrsche Theorie der Spektren in ihren Grundlagen unverändert beibehalten wird. Mehrere Schwierigkeiten bei der Deutung der spektroskopischen Erfahrung bei konsequenter Anwendung der Bohrschen Theorie haben jedoch zu der Ansicht geführt[1]), daß in den theoretischen Grundlagen eine Modifikation nicht zu umgehen sein dürfte, deren Richtung übrigens durch bestimmte Ergebnisse der Multiplettstruktur und des Zeemaneffekts (scheinbar halbe Quantenzahlen, g-Formel usw.) gewiesen wird. Die gleiche Unvollkommenheit

[1]) Vgl. den Vortrag in Bonn (Phys. ZS. **24**, 441, 1923).

der Bohrschen Grundprinzipien scheint nun auch der Unvereinbarkeit der relativistischen Natur der Röntgendubletts mit ihrer optischen Dublettnatur zugrunde zu liegen. Diese Überzeugung stützt sich auf neue Ergebnisse über die absolute Intervallgröße der optischen Dubletts und Tripletts, berechnet aus universellen Konstanten, Quantenzahlen und Atomnummern, wo jene Widersprüche noch drastischer zutage treten. In den demnächst mitzuteilenden Resultaten wird der positive Inhalt der vorliegenden Note, der völlig identische Ursprung der optischen Dublett- und Triplettintervalle mit dem der Röntgendubletts, in quantitativ unerwartet genauer Weise von Li ($\Delta \nu = 0{,}34$) bis Ra^+ ($\Delta \nu = 4858{,}6$) erwiesen. Der negative Teil, der Widerspruch gegen die Sommerfeldsche Deutung wird aber vertagt, bis eine Klärung der Grundprinzipien erfolgt sein wird.

Zur Theorie der Bandenspektra.

Von **P. Tartakowsky** in Kiew (Rußland).

(Eingegangen am 25. März 1924.)

§ 1. Einleitung. § 2. Begrenzung der Oszillationsquantenzahl bei asymmetrischer Oszillation in Abhängigkeit von der Verstimmung. § 3 und 4. Vergleich unserer Einschränkung der Oszillationsquantenzahl mit der Einschränkung, die aus der Kratzerschen Quantelung unharmonischer Schwingungen bei gleichzeitiger Rotation gefolgert werden kann. § 5. Verallgemeinerung der Resultate, betreffend die Einschränkung der Quantenzahl, auf die Klasse bedingtperiodischer Systeme. § 6. Berechnung maximaler Werte der Oszillationsquantenzahl aus experimentellen Daten. § 7 und 8. Schwingungszahl und Verstimmung und einige andere Konstanten, die den Aufbau des Moleküls charakterisieren.

§ 1. Bekanntlich ist das Molekül als Träger der Bandenspektra anzusehen. Betrachten wir nur zweiatomige Moleküle, so sind für die vollständige Beschreibung aller Eigenschaften der zugehörigen Spektra nur folgende in diesen Molekülen vorhandene Bewegungen ins Auge zu nehmen: 1. Die Oszillation der zwei Atomkerne in Richtung ihrer Verbindungslinie. 2. Die Rotation des Moleküls um eine Achse, die senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne im Schwerpunkte des Moleküls steht. Dabei ist noch die Elektronenbewegung zu beachten. Sind die quantentheoretisch stationären Zustände durch die Oszillationsquantenzahl n und die Rotationsquantenzahl m festgelegt, so ergibt die Quantelung nach A. Kratzer[1]) folgenden Ausdruck für die Energie:

$$W_m^n = W_0^n - m^2 a_n h + \frac{h^2}{8\pi^2 J}(m^2 - \cdots), \tag{1}$$

$$W_0^n = n h \nu_0 (1 - x n). \tag{2}$$

Hier ist W_0^n die Energie des rotationslosen Zustandes, also die reine Oszillationsenergie, h und J Plancksche Konstante und Trägheitsmoment des Moleküls um die obengenannte Achse. Das zweite Glied in (1) stellt die Wechselwirkung der Rotation und der Oszillation, das dritte die Rotationsenergie dar. a_n ist eine Konstante, die der Oszillationsquantenzahl n proportional ist. ν_0 ist die Schwingungszahl im Falle rein harmonischer Bindung der Kerne (was in Wirklichkeit nicht der Fall ist). Die kleine Konstante x stellt die „Verstimmung" dar und hängt von dem Gesetze der asymmetrischen Bindung ab.

---

[1]) ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920. Diese Arbeit, auf deren Ergebnisse wir noch mehrmals zurückkommen werden, konnte ich leider nicht zur Hand bekommen. Ich zitiere nach A. Sommerfelds Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., Zusatz 17.



Zusammen mit der Bohrschen Frequenzbedingung und dem Korrespondenzprinzip gibt der Energieausdruck (1) über alle Einzelheiten in dem Verhalten der ultraroten und sichtbaren (und ultravioletten) Banden Aufschluß[1]).

Die Schwingungszahlen der Bandenlinien (im Sichtbaren) ergeben sich aus der Formel
$$\nu = A \pm 2Bm + Cm^2.$$

Das Gesetz der Bandenanordnung ist in der Konstante $A = \nu_e + \nu_k + B$ enthalten. Hier hängt ν_e von der Änderung der Elektronenkonfiguration, ν_k von dem Quantensprunge der Oszillation ab. Da die Konstanten x und ν_0 für das sichtbare Gebiet bei dem Sprunge nicht genau gleich bleiben, so ergibt sich für ν_k
$$\begin{aligned}\nu_k &= n'\nu_0'(1 - x'n') - n\nu_0(1 - xn) \\ &= (n' - n)\nu_0' + n(\nu_0' - \nu_0) - n'^2\nu_0'x' + n^2\nu_0 x. \qquad (3)\end{aligned}$$

Die Größen ν_0 und x ändern sich nur wenig, somit ist das erste Glied $(n' - n)\nu_0'$ (der Größe nach) als das Hauptglied zu betrachten.

Die ultraroten Banden rühren von Quantensprüngen $n \rightarrow 0$ bei Erhaltung der Elektronenkonfiguration her. Also ergibt sich das Gesetz der ultraroten Banden in der Form
$$\nu_k = n\nu_0(1 - xn). \qquad (4)$$

Die Größen ν_0 und x sind als konstant zu betrachten. Es entsteht also eine Reihe von „Obertönen“ der Hauptfrequenz
$$\nu_1 = \nu_0(1 - x).$$

Die letzte experimentelle Arbeit auf diesem Gebiete stammt, soviel mir bekannt ist, von Cl. Schaefer und M. Thomas[2]). Die Ergebnisse dieser Arbeit werden im folgenden berücksichtigt werden.

§ 2. Der Ausdruck
$$W = nh\nu_0(1 - xn) \qquad (5)$$
für die Energie ergibt sich für jede unharmonische (asymmetrische) Oszillation, d. h. wenn die Bewegungsgleichung
$$\mu\ddot{q} + \varphi(q) = 0$$
lautet (μ = schwingende Masse, q = Elongation). Die Verstimmung x hängt von der Funktion $\varphi(q)$ ab. Der Verfasser[3]) hat für die Oszillationsenergie unabhängig von Kratzer einen Ausdruck vom Typus (5) gefunden, indem er zwei erste Glieder in einer Reihenentwicklung von $\varphi(q)$ berücksichtigte, also die Bewegungsgleichung
$$\mu\ddot{q} + fq + gq^2 = 0 \qquad (6)$$

---

1) Siehe A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920; Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922.
2) ZS. f. Phys. **12**, 330, 1923. Hier sind auch mehrere Literaturangaben zu finden.
3) ZS. f. Phys. **15**, 153, 1923.

betrachtete. Für die Verstimmung ergab sich

$$x = \frac{5}{6} \frac{g^2}{f^3} h \nu_0 \tag{7}$$

$\left(\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}\right)$. Es ergab sich auch, daß die Bewegung nur dann periodisch sein kann, wenn

$$W < \frac{1}{6} \frac{f^3}{g^2} \tag{8}$$

und

$$n < \frac{6}{31} \frac{f^3}{g^2} \frac{1}{h \nu_0}. \tag{9}$$

Der Vergleich mit (7) ergibt

$$n < \frac{5}{31} \cdot \frac{1}{x}. \tag{10}$$

Also die Oszillationsquantenzahl kann nur Werte 0, 1, ... n_1 annehmen, wo n_1 die größte ganze Zahl, die kleiner als $\frac{5}{31} \cdot \frac{1}{x}$ ist.

Da unser Ausdruck für die Oszillationsenergie mit dem Kratzerschen zusammenfällt, so scheint es möglich, die Begrenzung der Quantenzahl n auf die Theorie der Bandenspektra zu übertragen. Sind nur die obengenannten $n_1 + 1$ Werte der Oszillationsquantenzahl „a priori" möglich (d. h. ohne Berücksichtigung der wirklichen Erzeugungsmöglichkeiten der entsprechenden Quantenzustände, welche von äußeren Bedingungen abhängen), so muß auch die Zahl der Einzelbanden im Spektrum (genauer, in einem Bandensystem, nach Kratzers Terminologie) auf einen Maximalwert N eingeschränkt werden. Da bei unharmonischen Schwingungen das Korrespondenzprinzip alle möglichen Quantensprünge zuläßt, so ist dieser Maximalwert offenbar gleich

$$N = \frac{(n_1 + 1) n_1}{2}.$$

Die Betrachtung der Formel (3) zeigt, daß der größtmögliche Wert von ν_k sich bei dem Übergange $n_1 \rightarrow 0$ ergibt. Wir erhalten:

$$\nu_k^{\max} = n_1 \nu_0 (1 - x n_1). \tag{11}$$

Somit ist die „letzte" Bande im System die n_1-te Oberbande des Systems der ultraroten Banden (sie kann selbst im sichtbaren oder auch im ultravioletten Gebiet liegen).

Da der größtmögliche Wert der Oszillationsquantenzahl n_1 von der Verstimmung abhängt, so kann man aus dem Gesetze der Bandenanordnung auch die größtmögliche Zahl der Banden im System und die Lage der letzten Bande von der kurzwelligen Seite ablesen. Selbstverständlich wird in den meisten Fällen diese „Grenze" des Systems

nicht erreicht, und die Zahl der Banden bleibt weit unter der Größe N, da die großen Werte von n eine nur sehr geringe Wahrscheinlichkeit haben. Unsere Theorie behauptet nur, daß oberhalb der Bande (11) schon keine Bande desselben Systems hervortreten kann.

In manchen Fällen ist, wie wir sehen werden (§ 6), n_1 nicht zu groß, und somit könnte eventuell die „letzte" Bande beobachtet werden und die Voraussagungen der Theorie könnten vielleicht auf experimentellem Wege geprüft werden, vorzüglich in Absorption.

Die Möglichkeit der beschriebenen Eigenschaft der Rotationsschwingungsspektra scheint uns von Wichtigkeit zu sein. Da andererseits die Kratzersche Theorie alle Einzelheiten der Bandenspektra glänzend wiedergibt und ihre Ausgangsgleichungen im inneren Zusammenhang mit den jetzigen modellmäßigen Vorstellungen über zweiatomige Moleküle stehen, so scheint es uns zweckmäßig, eingehend zu prüfen, ob die genannte Folgerung unserer Theorie nicht im Widerspruch mit der Kratzerschen steht.

§ 3. Der analytische Grund für das Auftreten der Energieeinschränkung besteht darin, daß in dem Ausdrucke für den Impuls

$$p_q = \sqrt{2\mu W - f\mu q^2 - \frac{2}{3} g\mu q^3} \tag{12}$$

der Radikand wenigstens zwei reelle Wurzeln haben muß [1]).

Kratzer [2]) nimmt folgenden Ausdruck für die potentielle Energie an:

$$E_{\text{pot}} = -a\left(\alpha + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} + b\xi^3 + c\xi^4 + \cdots\right), \tag{13}$$

wo a, α, b, c Konstanten sind (die zwei letzten sind klein), $\varrho = \frac{r}{r_0}$, $\xi = \varrho - 1 = \frac{r - r_0}{r_0}$ (r = jeweiliger Abstand der Kerne, r_0 = Abstand im Gleichgewichtszustande). Die Größe ξ ist also der Elongation q proportional. Für die zwischen den Kernen wirkende Kraft erhält Kratzer:

$$\mathfrak{K} = -\frac{a}{r_0}\left(\frac{\xi}{\varrho^3} - 3b\xi^2 - 4c\xi^3 \cdots\right).$$

Setzen wir $\varrho = 1 + \xi$ und dann $\xi = \frac{q}{r_0}$, so wird

$$\begin{aligned}\mathfrak{K} &= -\frac{a}{r_0}[\xi(1+\xi)^{-3} - 3b\xi^2 - 4c\xi^3 - \cdots] \\ &= -\frac{a}{r_0}[\xi - 3(1+b)\xi^2 + 2(3-2c)\xi^3 + \cdots] = -(fq + gq^2 + \cdots)\end{aligned}$$

[1]) Vgl. P. Tartakowsky, l. c.

[2]) Siehe Sommerfeld, Atombau usw., Zusatz 17, S. 739.

mit folgender Bedeutung der Koeffizienten:

$$f = \frac{a}{r_0^2}; \quad g = -\frac{3a}{r_0^3}(1+b). \tag{14}$$

Der nächste Koeffizient, den wir unberücksichtigt lassen, würde sein:

$$\frac{2a}{r_0^4}(3-2c).$$

Also vom rein formalen Standpunkte aus kann der Kratzersche Kraftansatz durch eine Reihenentwicklung ersetzt werden und fällt mit unserer Darstellung zusammen. Da wir nur zwei Glieder der Entwicklung betrachten und Kratzer auch das dritte ins Auge faßt, so muß das Ergebnis der Kratzerschen Berechnung schon a priori, d. h. unabhängig von der Methode der Quantelung, genauer sein als das unsere. Es scheint aber das Hauptresultat unserer Erörterungen, nämlich daß die Quantenzahl begrenzt ist, nicht zu beeinträchtigen[1]).

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Kratzersche radiale Quantenbedingung, abgesehen von der Rotation mit unserer (einzigen!) zusammenfallen muß. Es ist für uns wichtig, diese Bedingungen näher zu vergleichen. Da uns jetzt die Rotation belanglos ist, so streichen wir zuerst das von der Rotation abhängige Glied in Kratzers radialer Quantenbedingung aus.

Daß unsere Oszillationsquantenzahl mit der Kratzerschen vollkommen identisch ist, geht aus den leicht ableitbaren Beziehungen hervor

$$p_\varrho = r_0 p_q, \quad d\varrho = \frac{dq}{r_0},$$

also

$$\oint p_\varrho \, d\varrho = \oint p_q \, dq = nh.$$

Die Energiegleichung der Kratzerschen Theorie (von der Rotation abgesehen) lautet

$$W = \frac{p_\varrho^2}{2J} + E_{\mathrm{pot}} \tag{15}$$

($J = \mu r_0^2$ = Trägheitsmoment; μ berechnen wir aus $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$, wo m_1, m_2 die Massen der beiden Kerne sind[2]); also wird

$$p_\varrho = \sqrt{2JW - 2JE_{\mathrm{pot}}}. \tag{16}$$

---

[1]) Sind die Wurzeln des Radikanden in (12) unter gewisser Bedingung reell, so bleiben sie gewiß auch dann reell, wenn wir noch ein Glied mit q^4 hinzufügen, das nur genügend klein ist.

[2]) Vgl. Sommerfeld, S. 739.

Durch Einsetzen des Wertes (13) von E_{pot} (wir streichen jetzt die Glieder mit ξ, betrachten also nur den Hauptbestandteil der Kratzerschen Quantenbedingung) in (16) wird

$$p_\varrho = \sqrt{Ja}\,\sqrt{2\left(\alpha + \frac{W}{a}\right) + \frac{2}{\varrho} - \frac{1}{\varrho^2}}\,.$$ [1]

Da $\varrho = 1 + \xi$ ist, so wird

$$p_\varrho = \sqrt{Ja}\,.\sqrt{(A+1) - \xi^2 + 2\xi^3 + \cdots},$$

wo $A = 2\left(\alpha + \frac{W}{a}\right)$ ist. Weiter wird

$$p_\varrho = r_0 \sqrt{2\mu\left[W + a\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)\right] - \mu \frac{a}{r_0^2} q^2 + \frac{2\mu a}{r_0^3} q^3}.$$

Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} W + a\left(\alpha + \frac{1}{2}\right) &= W' \\ \frac{a}{r_0^2} &= f \\ -\frac{3a}{r_0^3} &= g \end{aligned}\right| \qquad (17)$$

und erhalten

$$p_\varrho = r_0 \sqrt{2\mu W' - f\mu q^2 - \frac{2}{3} g\mu q^3}. \qquad (18)$$

Wegen der Beziehung $p_\varrho = r_0 p_q$ fällt das Resultat formal vollkommen mit (12) zusammen. Die zwei letzten Formeln (17) sind mit dem jetzigen Annäherungsgrad mit (14) identisch. Die Formel (18) zeigt, daß die Größe W' [und nicht die in (15) hervortretende Energiekonstante] nach Formel (8) begrenzt sein muß. Aber gerade diese Größe ist nach Kratzers Quantelungsmethode durch die Gleichungen (1) und (2) angegeben [2]. Für die spektrale Formel ist das bedeutungslos, da W von W' sich nur durch eine additive Konstante unterscheidet [Gleichung (17)]. Für das Problem der Begrenzung der Oszillationsquantenzahl ist aber letzterer Umstand von Wichtigkeit.

Die Übereinstimmung der Gleichungen (12) und (18) ist nicht nur eine formal analytische. W' ist der in (12) hervortretenden Energiekonstante vollkommen gleich, wie leicht zu sehen ist.

Die potentielle Energie für $r = r_0$ ist nach (13) gleich

$$E_{\text{pot}} = -a\left(\alpha + \frac{1}{2}\right).$$

Subtrahieren wir diese Größe von W [Energiekonstante der Formel (15)], so erhalten wir $W + a\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)$, welche Größe offenbar die Energie

[1] Vgl. Sommerfeld, S. 741.

[2] Siehe Sommerfeld, l. c., S. 743, Gleichung (23).

darstellt, wenn die potentielle Energie von der Gleichgewichtslage ($r = r_0$, $q = 0$) als Nullniveau ab gezählt ist. Von diesem Niveau ab ist aber die Energie in unserer Formel (12) gezählt. Da die bereits angegebene Größe nach (17) gleich W' ist, so fällt (18) vollkommen mit (12) zusammen, was selbstverständlich zu erwarten war.

Die Möglichkeit, die Kratzersche radiale Quantenbedingung völlig in die unsere überzuführen, scheint zu beweisen, daß die in Gleichung (9) angeführte Begrenzung der Oszillationsquantenzahl in der Theorie der Bandenspektra gelten kann.

§ 4. Es drängt sich die Frage auf: Ist vielleicht die Begrenzung der Oszillationsquantenzahl nur eine Folge der von uns angenommenen Methode für die Auswertung des Quantenintegrals und ergibt sie sich nicht aus der physikalischen Natur der Sache? Stände es aber so, dann könnte man bei anderer Rechnungsmethode eventuell zu völlig anderer, im Widerspruch zu der unserigen stehenden Begrenzung der Quantenzahl gelangen oder sogar überhaupt keine Begrenzung vorfinden. Der physikalische Grund für die Begrenzung der Oszillationsquantenzahl liegt darin, daß zwei Wendepunkte der Oszillation vorhanden sein müssen, in welchen die Geschwindigkeit gleich Null ist [1]. Dies ist aber auch bei Kratzer von Wichtigkeit: der Abstand der Kerne r pendelt zwischen bestimmten Größen $r_{\min}$ und $r_{\max}$. Bei der Auswertung des Quantenintegrals nach Sommerfelds Methode der komplexen Integration [2] spielt dieser Umstand eine wichtige Rolle. Das Integral ist vom Typus

$$J_8 = \oint \sqrt{A + \frac{2B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}}\, d\varrho,$$

und nach Sommerfelds Methode ist:

$$J_8 = -2\pi i\left(\sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}}\right). \tag{19}$$

Da wir es mit einer reellen Größe zu tun haben, so wird $C < 0$; $A < 0$ [3]) und das Vorhandensein zweier Verzweigungspunkte fordert

$$B^2 - AC > 0. \tag{20}$$

(Daß $C < 0$ ist, geht schon ohne (19) aus der Forderung hervor, daß der Radikand positiv sein muß, wenn $\varrho_{\min} < \varrho < \varrho_{\max}$).

Im Falle unharmonischer Schwingungen mit gleichzeitiger Rotation ist [4])

$$A = 2\left(\alpha + \frac{W}{a}\right); \quad B = 1; \quad C = -\left(1 + \frac{p^2}{aJ}\right) < 0$$

---

[1]) Näheres ZS. f. Phys. **15**, 153, 1923.
[2]) Sommerfeld, l. c., Zusatz 6, S. 669.
[3]) Vgl. Sommerfeld, S. 670.
[4]) Sommerfeld, S. 741.

$\left(p = m \frac{h}{2\pi}\right)$. Lassen wir p fort, so ergibt (20):

$$1 + 2\left(\alpha + \frac{W}{a}\right) > 0 \quad \text{oder} \quad W' > 0,$$

was nichts Neues aussagt.

[Streichen wir p nicht, so wird

$$W' > \frac{a}{2}\left[1 - \frac{1}{1 + \frac{p^2}{aJ}}\right];$$

auf der rechten Seite steht eine sehr kleine positive Größe (über deren Größenordnung vgl. weiter unten), und die Ungleichheit wird sicher immer erfüllt.]

Die Forderung $A < 0$ gibt:

$$2\left(\alpha + \frac{W}{a}\right) < 0 \quad \text{oder} \quad W' < \frac{a}{2}. \tag{21}$$

Wir vergleichen (21) mit unserer Bedingung (8), indem wir in die letztere die Werte von f und g aus (14) einsetzen. Es wird:

$$W' < \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{27} \frac{a}{(1+b)^2}.$$

Streichen wir noch b aus, wie wir schon in der ersten Näherung getan haben, so wird:

$$W' < \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{2}. \tag{21'}$$

Diese Bedingung widerspricht der Bedingung (21) nicht, ist aber viel weitergehend als die letztere. Aus (21) wird für die Oszillationsquantenzahl die Begrenzung

$$n < \frac{a}{2 h\nu_0 - x a} \tag{22}$$

gefolgert (indem wir unter W' nur die Oszillationsenergie verstehen und dieselbe in der Form $\frac{n h \nu_0}{1 + xn}$ schreiben).

Wir vergleichen jetzt (22) mit (10); die Schlüsse sind aber nicht zwingend, da der Vergleich nur ein ungefährer ist.

Nach Kratzer ergibt sich für die Verstimmung x[1])

$$\left.\begin{aligned} x &= \left(\frac{3}{2} + \frac{15}{2} b + \frac{3}{2} c - \frac{15}{4} b^2\right) u, \\ u &= \frac{h}{2\pi\sqrt{aJ}}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

---

[1]) Vgl. Sommerfeld, S. 742, 744.

In erster Näherung streichen wir die von b und c abhängigen Glieder, wie wir es schon mehrmals getan haben; da $a = 4\pi^2 \nu_0^2 J$ ist, so ergibt (23) annäherungsweise:

$$x = \frac{3}{2}\frac{h\nu_0}{a}. \tag{24}$$

Aus (22) und (24) folgt:

$$n < \frac{3}{x}. \tag{25}$$

Dieser Grenzwert für n scheint aber zu hoch zu sein; schon aus der angenommenen Annäherung für die Oszillationsenergie folgt, daß xn klein im Vergleich mit 1 sein muß, also $n \ll \frac{1}{x}$.

Die aus (25) folgende Begrenzung von n würde also nichts Belehrendes für das Verhalten der Spektra ergeben, soweit die angenommene Annäherung ausreicht.

Wir vergleichen noch die Werte von x, die aus unserer und der Kratzerschen Theorie in derselben Annäherung folgen.

Aus (7) wird (nach Einsetzung der Werte von f und g)

$$x = \frac{15}{2}\frac{h\nu_0}{a}, \tag{26}$$

also fünfmal so groß wie sich aus (24) ergibt. Dieser Unterschied, wie auch der Unterschied in der Begrenzung von n, scheint von der Verschiedenheit in den Methoden der Auswertung der Quantenbedingung herzurühren[1]).

Aus (24) und (26) folgt für r_0

$$r_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3h}{2\pi^2 \mu x \nu_0}}, \tag{27}$$

$$r_0 = \frac{\sqrt{5}}{2}\sqrt{\frac{3h}{2\pi^2 \mu x \nu_0}}. \tag{28}$$

Die experimentellen Daten für HCl (vgl. unten § 6) ergeben bzw.

$$r_0 = 1{,}02 \,.\, 10^{-8}\ \text{cm} \quad \text{und} \quad r_0 = 2{,}28 \,.\, 10^{-8}\ \text{cm},$$

während aus der Rotation (nach Imes) wird

$$r_0 = 1{,}34 \,.\, 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Andere (nicht spektroskopische) Methoden ergeben viel größere Werte [bis $3{,}2 \,.\, 10^{-8}$] [2]). Beide Formeln ergeben also die richtige Größenordnung. Die Absolutwerte können gewiß nicht als sicher betrachtet werden.

Es bleibt noch die Frage übrig, ob die Betrachtung der Rotation nicht die Begrenzung der Oszillationsquantenzahl stark zu beeinflussen vermag.

---

[1]) Näheres vgl. P. Tartakowsky, l. c.

[2]) Vgl. K. Herzfeld, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 19, 259, 1922.

Wir schreiben jetzt [gemäß (21) und (21')]:

$$W_m^n < \frac{a}{2} \quad \text{oder} \quad W_m^n < \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{2} \cdot$$

Es wird nach (1):

$$W_0^n < \frac{a}{2} - m^2 \left(\frac{h^2}{8 \pi^2 J} - a_n h \right)$$

und eine analoge Formel bei der zweiten Voraussetzung. Nach den üblichen Bezeichnungen[1]) schreiben wir:

$$W_0^n < \frac{a}{2} - m^2 h c (B - a_n'), \tag{29}$$

wo B in cm^{-1} ausgedrückt ist.

Für das System von violetten Banden des N_2 (sogenannten Cyanbanden) ergibt sich folgendes. Nach Kratzers Angaben[2]) können wir a_n' im Vergleich mit B vernachlässigen; $2B = 3{,}8\ \mathrm{cm}^{-1}$ (annäherungsweise), also der Koeffizient bei m^2 wird $3{,}8 . 10^{-17}$ ($h = 6{,}55 . 10^{-27}$; $c = 3 . 10^{10}$) gleich sein. Für dasselbe Bandensystem ist $J = 1{,}44 . 10^{-39}$ g-cm²; $\nu_0 = 2143{,}88\ \mathrm{cm}^{-1}$, also $\frac{a}{2} = 1{,}2 . 10^{-10}$. Wenn die Rotationsquantenzahl nicht zu groß ist, so ist das Korrektionsglied klein gegen das Hauptglied $\frac{a}{2}$; die Korrektion beeinflußt nicht die Begrenzung der Oszillationsquantenzahl. Dasselbe gilt auch für die Formel, die aus (21') folgt.

Wenn aber die Rotationsquantenzahl m große Werte annimmt, so kann das Korrektionsglied von derselben Größenordnung wie das Hauptglied werden und den Grenzwert für W_0^n, also auch für n, wesentlich vermindern. Demgemäß ist es zu erwarten, daß bei gut entwickelten Banden (mit großer Zahl von Einzellinien, also mit großen Werten von m) die Quantenzahl n nicht große Werte annehmen kann. Dies kann vielleicht die Tatsache erklären, warum die Banden meistens lange vor der möglichen (ohne Rotation berechneten) Grenze abbrechen.

Wir benutzen noch die Daten für N_2, um die Erhöhung des Minimalwertes für W' bei Berücksichtigung der Rotation zu prüfen. Wir hatten

$$W' > \frac{a}{2} \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{p^2}{aJ}} \right],$$

oder

$$W' > m^2 \frac{hcB}{1 + \frac{p^2}{aJ}},$$

---

[1]) Vgl. Sommerfeld, l. c., Kap. 7, S. 512 u. 521, und A. Kratzer, Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922.

[2]) l. c.

oder, annäherungsweise:

$$W' > m^2 . 3{,}8 . 10^{-17}.$$

Das ist immer der Fall; für den Kopf unseres Bandensystems $\lambda = 3884$ Å ist $h\nu = 5{,}06 . 10^{-13}$ erg; a fortiori gilt die Ungleichheit auch für W'; bei Anwachsen von m wächst W' in derselben Weise wie die rechte Hälfte.

Zusammenfassend können wir als bewiesen erachten, daß die Oszillationsquantenzahl n des zweiatomigen Moleküls eine obere Grenze hat, die (im wesentlichen) durch die Bedingung

$$n < \mathrm{Const}\frac{1}{x}$$

festgestellt ist, wo x die Verstimmung bezeichnet.

Über den Wert von „Const" bleiben noch manche Zweifel übrig, deren Beseitigung durch das Experiment uns möglich scheint. Vorläufig nehmen wir den Wert const $= {}^5/_{31}$ an, der aus unserer Theorie folgt.

§ 5. Die Betrachtungen der vorstehenden Paragraphen betreffs der Einschränkung der Quantenzahlen können auf die Klasse bedingt-periodischer Systeme, deren Bewegungsgleichungen sich durch Separation von Variablen integrieren lassen, verallgemeinert werden.

Es sei die Bewegung eines beliebigen Systems durch Koordinaten und Impulse $q_i, p_i (i = 1, \ldots k)$ bestimmt. Die kanonischen Bewegungsgleichungen sind:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} (i = 1, \ldots k).$$

$[H(p_i q_i) =$ Hamiltonsche Funktion].

Die Jacobische Methode [1]) ergibt, wenn die Variablen sich separieren lassen

$$\frac{\partial S}{\partial q_i} = p_i = \sqrt{f_i(q_i, W, \alpha_2 \ldots \alpha_k)}\, (i = 1, \ldots k) \tag{30}$$

($S =$ Wirkungsfunktion, $\alpha_j =$ Integrationskonstanten, $W =$ Energiekonstante). Die Quantenbedingungen werden, wie üblich, in der Form

$$\oint p_i d q_i = \oint \sqrt{f_i(q_i, W, \alpha_j)}\, d q_i = n_i h \tag{31}$$

ausgedrückt.

Ist die Bewegung bedingt-periodisch, so muß die Funktion $f_i(q_i)$ wenigstens zwei konsequente reelle Wurzeln a_i und b_i haben, und zwar solche Wurzeln, deren Zwischenwerte q_i annehmen kann, wobei $f_i(q_i) > 0$, wenn $a_i < q_i < b_i$. Die Koordinate pendelt zwischen diesen Wurzeln, welche die „Librationsgrenzen" darstellen [2]). Die-

[1]) Vgl. Sommerfeld, l. c., Zusatz 7, S. 574—691; G. Krutkow, Adiabatische Invarianten usw., Verh. d. Opt. Inst. zu Petrograd, 1922.

[2]) Vgl. Sommerfeld, l. c., S. 681.

selben liefern auch ganz bestimmte Integrationsgrenzen für das entsprechende Quantenintegral

$$\oint p_i d q_i = 2 \int_{a_i}^{b_i} \sqrt{f_i(q_i)}\, d q_i.$$

Dabei ist die Kurve $(p_i q_i)$, welche die Abhängigkeit der Impulskoordinate von der entsprechenden Lagenkoordinate darstellt, eingeschlossen [1]).

Zu dieser Klasse gehören die wichtigsten Fälle der theoretischen Spektroskopie und Atomistik. Nur wenn jede Koordinate q_i [2]) nicht ein bestimmtes endliches Gebiet verlassen kann, bleibt die Bewegung „stabil" (dynamisch), kann also dauernd ihren Zustand beibehalten.

Auf die Wichtigkeit der Periodizität für die Quantentheorie hat neuerdings N. Bohr aufmerksam gemacht [3]). Nur in wenigen Fällen der Atomerscheinungen hat man es mit ungeschlossenen $(p_i q_i)$ Kurven zu tun [4]); dann wird die Festlegung der Integrationsgrenzen etwas schwierig.

Aber in vielen Fällen haben die Funktionen f_i reelle Wurzeln a_i, b_i nicht „automatisch"; mit anderen Worten, die Form der Hamiltonschen Funktion $H(p_i, q_i)$, also der Charakter der wirkenden Kräfte, garantiert nicht immer die Existenz der reellen Wurzeln. Dies fordert in vielen Fällen, daß die Konstanten, die in der Funktion f_i vorhanden sind, noch bestimmten Bedingungen Genüge leisten, die meistens durch Ungleichungen ausgedrückt werden; nicht alle Systeme, deren Bewegung durch gegebene Bewegungsgleichungen bestimmt wird, haben den bedingt-periodischen Charakter, sind also im obengenannten Sinne dynamisch stabil. Da aber die Konstanten α_j $(j = 1 \ldots k)$ und W wegen der Quantenbedingungen (31) als Funktionen der Quantenzahlen n_i zu betrachten sind, so ergeben die genannten Ungleichungen gewisse Einschränkungen für die Quantenzahlen. Manchmal sind die Ungleichungen identisch ausgeführt und ergeben keine wirkliche Begrenzung der Quantenzahlen. Allerdings können nur Quantenbedingungen vom „radialen Typus" Begrenzungen für die Quantenzahlen liefern; Quantenbedingungen für zyklische Koordinaten (Azimuten) können gewiß keine solche Einschränkungen bewirken.

Wegen der hervorragenden Bedeutung der bedingt-periodischen Systeme für die theoretische Atomistik scheinen die Ungleichungen für die Quantenzahlen als „Bedingung der dynamischen Stabilität" bezeichnet werden zu können.

---

1) Vgl. Krutkow, l. c.

2) Eine Ausnahme bilden nur die zyklischen Koordinaten.

3) ZS. f. Phys. 13, 117, 1923.

4) Zum Beispiel Epstein, Ann. d. Phys. 50, 815, 1916.

Die Aussonderung von „mechanisch-stabilen“ aus der Reihe der Systeme, die gegebenen Bewegungsgleichungen genügen, finden wir in vielen Arbeiten vor[1]).

Unsere Betrachtung der möglichen Einschränkungen für die Quantenzahlen ist in gewissem Sinne den Quantenungleichungen Sommerfelds analog, die z. B. den Wert Null für die azimutale Quantenzahl bei der Elektronenbewegung um einen Kern ausschließen.

Der Ursprung und Charakter der Ungleichungen werden durch die Form der Quantenbedingungen bestimmt. Wir sahen im vorigen Paragraphen, daß die Quantenbedingung der Form

$$J = \oint \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}\, dr = n'h$$

$A < 0$; $C < 0$; $B^2 - AC > 0$ fordert.

Als Beispiel der identischen Ausführung der Ungleichungen kann die elliptische Bewegung eines Elektrons um den Kern dienen. Es ist in diesem Falle:

$$A = 2mW; \quad B = meE; \quad C = -\frac{n^2h^2}{4\pi^2} < 0.$$

Die Bedingung $A < 0$ ist immer erfüllt da

$$W = -\frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^2} \cdot \frac{1}{(n+n')^2}.$$

Weiter ergibt sich aus $B^2 - AC > 0$:

$$W > -\frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^2} \frac{1}{n^2},$$

also die Identität:

$$\frac{1}{n^2} > \frac{1}{(n+n')^2}.$$

Einen Fall, bei welchem die Quantenbedingung derselben Form eine nicht identische Einschränkung der Quantenzahl bewirkt, haben wir in den § 3 und 4 bereits erörtert. Die Einschränkung der Quantenzahlen führt zu einer Begrenzung des Spektrums.

§ 6. Das spektroskopische Material reicht leider nicht aus, um die Voraussagungen der Theorie gründlich zu bestätigen; es scheint aber auch nicht gegen dieselbe zu sprechen. Bei homöopolaren wie auch bei heteropolaren Molekülen sind die Banden nicht durch das ganze Spektrum zerstreut, sondern sie gruppieren sich in gewissen begrenzten Gebieten[2]). „Die Bandenspektra von Verbindungen be-

[1]) Vgl. z. B. M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923. W. Pauli, Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922.

[2]) Siehe Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, S. 291 u. f. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1913.

stehen aus verhältnismäßig kurzen, vielkantigen Gruppen [1]) von Banden, die sich nicht über das ganze Spektrum verteilen“ [2]).

Zahlreiche Daten über ultrarote Absorptionsspektra sind bei Cl. Schaefer und Max Thomas [3]) gegeben. Diese Autoren beschäftigen sich hauptsächlich mit den höheren „Obertönen“ und teilen auch viele Angaben von anderen Forschern (z. B. Burmeister, Brimsmade, Kemble, Imes) mit. Wir benutzen diese Angaben (ohne weitere Autorenbenennung), um die Werte von ν_0, der Verstimmung x, des Maximalwertes n_1 der Oszillationsquantenzahl und die Lage der „letzten“ Oberbande zu berechnen [4]).

I. CO Grundschwingung . . $\lambda_1 = 4{,}67\,\mu$,
Oktave . . . . $\lambda_2 = 2{,}35\,\mu$,
Duodezime . . . . . $\lambda_3 = 1{,}58\,\mu$.

Es folgt [5])

$$x = 0{,}00661,$$
$$\nu_0 = 6{,}472 \,.\, 10^{13}\,(\mathrm{sec}^{-1}).$$

[Der berechnete Wert von λ_3 fällt gut mit dem angegebenen experimentellen zusammen [6])]. Dann wird: $\left(\frac{5}{31}\,\frac{1}{x} = n'\right)$.

$$n' = 24{,}4; \quad n_1 = 24; \quad \lambda_{24} = 2295\,\text{Å}.$$

Die 24. Oberbande des ultraroten Systems muß also in dem ultravioletten Gebiet liegen. Die Erzeugung von so hohen Werten der Oszillationsquantenzahl ist selbstverständlich sehr unwahrscheinlich (nach den Angaben über die spezifische Wärme der Gase); die Auffindung einer solchen Bande in Absorption scheint uns aber nicht ausgeschlossen zu sein [7]).

II. HCl. Grundschwingung . . $\lambda_1 = 3{,}46\,\mu$,
Oktave . . . . $\lambda_2 = 1{,}76\,\mu$.

$$x = 0{,}01674,$$
$$\nu_0 = 8{,}817 \,.\, 10^{13}.$$
$$n' = 9{,}6; \quad n_1 = 9; \quad \lambda_8 = 4451\,\text{Å}.$$

---

[1]) Nach Kratzers Terminologie „Systemen“; Ann. d. Phys. 67, 127, 1922.

[2]) Konen, l. c., S. 274 (nach Olmsted, Diss. Bonn 1906).

[3]) ZS. f. Phys. 12, 330, 1923.

[4]) Die zugehörigen theoretischen Betrachtungen sind in den § 1 u. 2 zu finden.

[5]) Die Berechnung geschieht nach dem Schema

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{2\,(1-2\,x)}{1-x}; \quad x = \frac{1-a}{2-a}, \quad \text{wo} \quad a = \frac{\lambda_1}{2\,\lambda_2}.$$

[6]) Schaefer und Thomas, l. c.

[7]) In Kaysers Handbuch ist die Wellenlänge $\lambda = 3893$ Å als Ende des Absorptionsspektrums von CO angegeben. Dieselbe kann noch innerhalb des betrachteten Bandensystems liegen. Lyman hat ultraviolette Banden von CO bis $\lambda = 1335$ Å ausgemessen. Die Lymanschen Banden bilden offenbar ein ganz anderes System.

Das „Ende“ der ultraroten Banden findet sich im Sichtbaren.

III. HFl. Grundschwingung . . $\lambda_1 = 2{,}52\,\mu$,
Oktave . . . . $\lambda_2 = 1{,}27$ (Imes).

Da $\lambda_2 = \frac{1}{2}\lambda_1$ (genau) ist, so würde sich $x = 0$ ergeben, also die Asymmetrie der Schwingung fällt fort. Dies widerspricht aber der Tatsache des Vorhandenseins eines Obertons, da nach dem Korrespondenzprinzip bei rein harmonischer Schwingung die Obertöne unmöglich sind (es sind nur Übergänge $n+1 \longrightarrow n$ möglich). Wir müssen also annehmen, daß die Größe x nicht Null, aber sehr klein ist. Vergleichshalber schreiben wir $x = 0{,}000$. Die Schwingungszahl ν_0 berechnen wir aus $\nu_1 = \frac{c}{\lambda_1}$; wir bekommen $\nu_0 = 11{,}589 \,.\, 10^{13}$.

IV. HBr. Bei HBr (sowie bei HJ) ist es Schaefer und Thomas nicht gelungen, die Banden zu beobachten, infolge experimenteller Schwierigkeiten die mit der Unstabilität dieser Verbindungen verbunden sind. Nach Imes ist[1]):

Grundschwingung . . $\lambda_1 = 3{,}31$,
Oktave . . . . $\lambda_2 = 1{,}98$.

$$x = 0{,}098994,$$
$$\nu_0 = 5{,}373 \,.\, 10^{13}.$$

Die Verstimmung ist außerordentlich groß. Wir berechnen $n' = 1{,}62$; also $n_1 = 1$.

Dies Ergebnis widerspricht der Tatsache der Existenz der Oktave, scheint also auch unserer Theorie zu widersprechen. Die Beobachtung dieser Banden ist, wie gesagt, mit großen Schwierigkeiten verbunden, und Fehler sind demzufolge wahrscheinlich. Andererseits ist der berechnete Wert von x sehr groß, und es bestehen vielleicht einige Zweifel, ob die Formel $W = nh\nu_0(1 - xn)$ genügend exakt sei. Fügen wir aber noch ein in x quadratisches Glied hinzu, so wird der aus dem Experiment berechnete x-Wert kleiner. Die Frage würde ganz sicher geklärt, wenn die Oberbande λ_3 gefunden und ihre Lage mit der aus λ_1 und λ_2 berechneten verglichen worden wäre. Da diese Bande noch nicht entdeckt ist, scheint das Experiment für unsere Theorie nicht vernichtend zu sein. Wahrscheinlich ist in diesem Falle $n_1 = 2$ oder 3. Wir nehmen vorläufig die Zahl 2 an und halten also die Bande $\lambda_2 = 1{,}98$ für das Ende des ultraroten Bandensystems.

Die Erforschung der Absorption von HBr in der Gegend von $\lambda_3 = c/3\,\nu_0\,(1 - 3\,x)$ ist für unsere Theorie sehr erwünscht.

---

[1]) Sommerfeld, l. c., S. 518.

V. SiC. (Schaefer und Thomas, Reflexionsmethode.)

$$\text{Grundschwingung} \;.\;.\; \lambda_1 = 12\,\mu,$$
$$\text{Oktave} \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; \lambda_2 = 6{,}24\,\mu.$$
$$x = 0{,}037889,$$
$$\nu_0 = 2{,}598 \,.\, 10^{13}.$$
$$n' = 4{,}25; \quad n_1 = 4; \quad \lambda_4 = 3{,}4\,\mu.$$

Die letzte Bande muß also noch im Ultrarot liegen. Die Prüfung dieser Resultate ist interessant in bezug auf die Frage über die spezifische Wärme zweiatomiger fester Körper. Die Rotation des Moleküls ist nicht vorhanden (fester Körper!); die Voraussagungen der Theorie müssen besonders scharf hervortreten. Die Begrenzung der Oszillationsquantenzahl durch den Wert 4 muß für die spezifische Wärme von Wichtigkeit sein. Nach Nernst[1]) wird letztere für zweiatomige Körper als Summe einer Funktion vom Debyeschen Typus und einer vom Einsteinschen dargestellt. Die Einsteinsche bezieht sich auf intramolekulare Schwingungen[2]). Die Summation nach n geschieht von $n = 0$ bis $n = \infty$. Ist aber wirklich die Quantenzahl n nur genannter kleiner Werte fähig, so sind die statistischen Gwichte der größeren Werte stets gleich Null, und die durch Summation von 0 bis ∞ berechnete Funktion muß merklich von den tatsächlichen Verhältnissen abweichen.

VI. Wir benutzen noch für unsere Berechnungen einige experimentelle Angaben über sichtbare (und ultraviolette) Spektra von N_2 und O_2, die wir Kratzers mehrfach zitierter Arbeit entnehmen[3]).

Hier müssen wir auch die Veränderlichkeit der Konstanten ins Auge fassen.

$N_2 \,.\, \nu'_0 = 2143{,}88\ \text{cm}^{-1}$ $(6{,}432 \,.\, 10^{13}\,\text{sec}^{-1}$; $\nu_0 = 2055{,}64\ \text{cm}^{-1}$ $(6{,}167 \,.\, 10^{13}\,\text{sec}^{-1})$

$\nu'_0\, x' = 20{,}25\ \text{cm}^{-1}$; $\nu_0\, x = 13{,}25\ \text{cm}^{-1}$;

$x' = 0{,}00945$; $x = 0{,}00645$.

Für die maximale Größe von n ergibt sich:

$$n'_1 = 17; \quad n_1 = 25.$$

In Wirklichkeit nimmt bei violetten Cyanbanden die Oszillationsquantenzahl nur den höchsten Wert $n = 6$ an. Höhere Werte von n treten bei Erhöhung der Temperatur hervor.

---

[1]) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie (1914), oder: Experimentelle und theoretische Grundlagen des neuen Wärmesatzes (1918).

[2]) Bekanntlich widerspricht die Nernstsche Auffassung den letzten röntgenographischen Forschungen über zweiatomige Körper. Aber auch nach den allgemeinen Betrachtungen der Bornschen Theorie kann die spezifische Wärme als Summe zweier Funktionen der besprochenen Art dargestellt werden. Vgl. F. Reiche, Die Quantentheorie, S. 73. Berlin, Springer, 1921.

[3]) Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922.

Die Berechnung des n_1-ten Obertons nach dem Typus der ultraroten Banden hat in unserem Fall wenig Sinn, da dem betrachteten System noch eine gewisse Elektronenschwingungszahl zukommt, und die Werte von ν_0 und x für das ultrarote Gebiet können von den angeführten sehr verschieden sein.

Für O_2 sind nur die Werte von ν_0' und ν_0 angeführt:

$$\nu_0' = 1419\,\mathrm{cm}^{-1} \; (4{,}257 \,.\, 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}),$$
$$\nu_0 = 1316\,\mathrm{cm}^{-1} \; (3{,}947 \,.\, 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}).$$

§ 7. Wie gesagt, ist das Beobachtungsmaterial für die Theorie nicht entscheidend. In den meisten Fällen schließen die Bandensysteme mit viel kleineren Werten von n, als es die Theorie zuläßt. Die Hauptursache dieser Tatsache besteht darin, daß bei gewöhnlichen Bedingungen so hohe Werte der Oszillationsquantenzahl noch nicht hervortreten. Die berechneten Lagen der „maximalen“ Obertöne liegen aber in Spektralgebieten, die wohl zugänglich sind. Besonders interessant scheint die Erforschung von HBr und SiC zu sein, da bei diesen die n_1-Werte sehr klein sind (2 und 4): die entsprechenden Obertöne sollen also noch bei gewöhnlichen Bedingungen stark genug sein.

Andere Fälle sind viel schwieriger.

Die Fluoreszenzmethode von R. W. Wood[1]) scheint für unseren Gegenstand sehr geeignet zu sein. Dieser Verfasser beobachtete bis 20 Dubletten bei der Fluoreszenz des J_2-Dampfes[2]). Da hier der Anfangszustand wahrscheinlich immer derselbe ist, so haben wir es mit großen Werten der Oszillationsquantenzahl zu tun. Es wäre also wichtig, den Wert von x und ν_0 zu berechnen und mit den beobachteten Zahlen der Dublette zu vergleichen.

Tabelle 1.

Verb.	M	μ	$\nu_0 \,.\, 10^{-13}$	x	n_1	$Z + Z'$	
HF	20,01	0,957	11,58	0,000	?	10	Heteropolar
HCl . . .	36,47	0,980	8,82	0,017	9	18	
HBr . . .	80,93	0,995	5,37	0,099	2?	36	
SiC	40,3	8,427	2,60	0,038	4	20	
CO	28,0	6,857	6,47	0,007	24	14	
N_2	28,02	7,005	6,43	0,009 0,006	17 25	14	Homöopolar
O_2	32,0	8,000	4,26	—	—	16	

1) Phil. Mag. **35**, 236, 1918; das Original ist mir leider unzugänglich; ich zitiere nach Sommerfeld, l. c., S. 526.

2) Diese Dubletten sind als „nicht entwickelte“ Banden anzusehen.

§ 8. Wir wollen noch die berechneten Werte von x und ν_0 mit einigen anderen für betreffende Moleküle charakteristischen Größen vergleichen. Alle Größen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der zweiten Spalte stehen die Molekulargewichte M; in der dritten die schwingenden Massen μ in Einheiten des Atomgewichts ausgedrückt; in der siebenten Spalte stehen die Summen der Atomnummer, also die Zahlen sämtlicher Elektronen im Molekül.

Die Betrachtung der ersten vier Zeilen der Tabelle zeigt, daß beim Anwachsen von μ die Schwingungszahl ν_0 sich verringert. In diesen vier Verbindungen haben wir gesättigte Valenzkräfte[1]), die Tendenz zur Bildung der Achterschale ist erfüllt. Besonders ein-typisch sind die Halogenwasserstoffe. Man könnte erwarten, daß bei diesen die bindenden Kräfte gleich sind; wir sehen aber, daß die Verminderung von ν_0 sehr bedeutend ist bei nur kleinem Anwachsen von μ, sie kann also nicht auf das letztere zurückgeführt werden.

Auf das gleiche weist auch die relativ kleine Veränderung von ν_0 beim Übergang von HBr zu SiC hin, während die Masse μ ungefähr neunmal so groß wird.

Zur fünften Zeile (CO) übergehend, sehen wir, daß die Regelmäßigkeit in der Veränderlichkeit von μ und ν_0 völlig verschwindet; das war von vornherein zu erwarten, da hier die Valenz nicht gesättigt ist, die anziehende Kraft ist von einem anderen Charakter als in den ersten vier Zeilen. Dasselbe gilt auch für die letzten zwei Zeilen (homöopolare Moleküle); aber auch hier nimmt beim Anwachsen von μ die Schwingungszahl ab.

Wir gehen zur fünften Spalte über und sehen, daß zwischen den Veränderungen von μ und x kein Parallelismus besteht, nur bei den Halogenwasserstoffen wächst x mit μ.

Es ist aber leicht zu ersehen, daß x mit der Summe der Atomnummer, also mit der Zahl der Elektronen im Molekül, zunimmt. Dabei spielt, wie man aus der Tabelle 2 erkennt, die Beschaffenheit der Valenzkräfte keine wesentliche Rolle; homöopolare Verbindungen nehmen ihren Platz in der Reihe der heteropolaren ein.

Tabelle 2.

Verb.	HF	CO	N_2	HCl	SiC	HBr
$Z + Z'$	10	14	14	18	20	36
x	0,000	0,007	0,009 0,006	0,017	0,038	0,099

[1]) Wir sprechen von den Valenzkräften im Sinne der modernen Theorien. Vgl. z. B. W. Kossel, Valenzkräfte, 1921.

Diese Daten zeigen, daß, unabhängig von irgendwelchen theoretischen Annahmen, die Asymmetrie der Schwingung durch die Verstimmung gemessen, nicht von der Asymmetrie der Kernmassen herrührt, sondern durch die Wirkung der Elektronen bestimmt wird, die das Coulombsche Feld der Kerne zerstören. Dabei ist, soweit man aus einem nicht umfangreichen Material Schlüsse ziehen darf, zwischen homöo- und heteropolaren Molekülen nicht zu unterscheiden.

Zusammenfassung.

1. Die Oszillationsquantenzahl n bei zweiatomigen Verbindungen kann nicht eine gewisse Grenze überschreiten, die umgekehrt proportional der „Verstimmung" x ist ($n < \mathrm{const}.\, x^{-1}$).

2. Diese Eigenschaft, die zu einer Begrenzung des Bandenspektrums der zweiatomigen Moleküle führt, ist eine Folgerung der durch den Verfasser entwickelten Theorie asymmetrischer Schwingungen, kann aber wohl aus der Kratzerschen Theorie der Rotationsschwingungsspektra abgeleitet werden. Der Versuch eines Vergleichs beider Theorien ist oben beschrieben worden.

3. Es ist nachgewiesen worden, daß die Begrenzung der Quantenzahlen (und der Spektra) der Forderung zufolge tritt, daß die Bewegung atomarer Systeme in stationären Zuständen einen bedingtperiodischen Charakter besitzen müsse.

4. Das Beobachtungsmaterial scheint der Theorie nicht zu widersprechen. Auf Grund der Angaben über ultrarote Absorptionsspektra sind die Maximalwerte der Oszillationsquantenzahl und die Lagen der „letzten" Oberbanden berechnet.

5. Die Asymmetrie der Schwingung (die Verstimmung) scheint mit der Gesamtzahl der Elektronen im Molekül anzuwachsen.

Kiew, November 1923.

Der Einfluß der Gravitation auf das Licht vom Standpunkt der Äthertheorie.

Von **Richard Hiecke** in Wien.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1924.)

Die Ablenkung der Lichtstrahlen und die Rotverschiebung der Spektrallinien durch die Gravitation werden auf Grund der Maxwellschen Lichttheorie unter der Annahme abgeleitet, daß sich der Lichtäther wie eine fast unzusammendrückbare Flüssigkeit verhält und in der Nähe großer Massen eine geringfügige Verdichtung erleidet.

Die Relativitätstheorie fordert zweierlei Einwirkungen der Gravitation auf das Licht, und zwar:

1. Die Ablenkung eines an einer großen siderischen Masse, z. B. der Sonne, vorbeigehenden Lichtstrahles.

2. Die Verschiebung der Spektrallinien nach der Seite des roten Endes in starken Gravitationsfeldern.

Wie Prof. E. Gehrcke[1]) mitteilt, haben sich die Emissionstheoretiker[2]) schon zu Beginn des 19. Jahrhunderts mit dem erstangeführten Einflusse befaßt. Die Emissionstheorie hat gegenwärtig wohl keine Anhänger mehr; es lassen sich aber beide Einwirkungen auch aus der elektromagnetischen Lichttheorie begründen, wenn man eine verschwindend geringe Verdichtung des Äthers durch den Einfluß der Gravitation in der Nähe großer Massen annimmt. Der Äther werde zunächst als unzusammendrückbare Flüssigkeit behandelt. Dann kann man das Gesetz der Druckzunahme gegen ein Gravitationszentrum nach hydrostatischen Grundsätzen berechnen, indem man sich ein kegelförmiges Volumen nach Fig. 1 abgrenzt, dessen Grundflächen zwei im Abstande dr voneinander um 0 beschriebenen Kugelflächen angehören und wegen ihrer geringen Ausdehnung als eben betrachtet werden können. Auf die innere Grundfläche

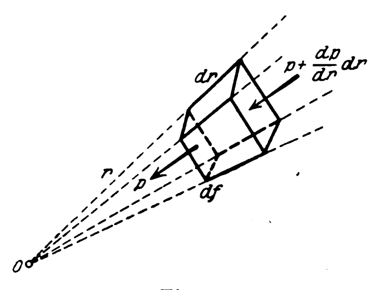


Fig. 1.

---

1) ZS. f. techn. Phys. **4**, 292, Nr. 9, 1923.

2) Soldner, Berl. Astr. Jahrb. 1804, S. 161; Neudruck Ann. d. Phys. **65**, 593, 1921; Poisson, Traité de Mécanique, 2. Aufl., Paris 1833.

wirkt dann der Druck $p \,.\, df$, der der Summe aus $\left(p + \frac{dp}{dr} \cdot dr\right) \cdot df$ und dem Gewichte eines Zylinders von der Grundfläche df und der Höhe dr gleich sein muß. Dieses Gewicht ist $\frac{k'}{r^2} \cdot df \cdot dr$, worin k' eine vorläufig noch unbestimmte Konstante bezeichnet. Es ist also:

$$\frac{dp}{dr} = -\frac{k'}{r^2} \quad \text{und} \quad p = \frac{k'}{r} + p_0,$$

worin p_0 den unabhängig vom betrachteten Gravitationszentrum herrschenden Druck bezeichnet. Der hydrostatische Druck steht also im linearen Zusammenhange mit $1/r$, sofern man Einflüsse anderer Gravitationszentren außer Betracht läßt. Nun werde angenommen, daß der Äther immerhin eine geringe Zusammendrückbarkeit besitze, die aber so gering ist, daß sie bei den vorhergehenden Überlegungen vernachlässigt werden kann, und daß durch die Zusammendrückung seine Dielektrizitätskonstante k und seine Permeabilität μ proportional erhöht werden. Hierbei ist es vorläufig belanglos, ob sich beide Parameter in gleichem oder verschiedenem Grade ändern. Da nun die Lichtgeschwindigkeit $c = 1/\sqrt{k\mu}$ ist, so wird sie durch den Gravitationseinfluß proportional $1/r$ herabgesetzt. Ist c_0 die Lichtgeschwindigkeit in großem Abstande vom Gravitationszentrum, so ist zu setzen:

$$c = c_0 - k''/r. \tag{1}$$

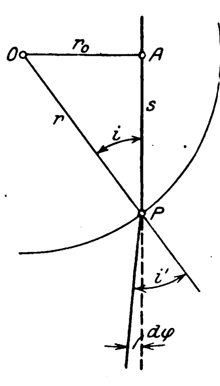


Fig. 2.

Trifft nun ein Lichtstrahl aus einem Mittel mit höherer Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf ein solches mit geringerer, so wird er zum Einfallslot, im gegenteiligen Falle vom Einfallslot gebrochen, und es gilt das bekannte Brechungsgesetz:

$$\sin i : \sin i' = c : c'.$$

Die Ablenkung φ des Lichtstrahles läßt sich an Hand der Fig. 2 leicht berechnen. Fällt man ein Lot vom Zentrum O auf den Weg des Lichtstrahles, so ist die Länge dieses Lotes $OA = r_0$; der Weg AP des Lichtstrahles werde mit s bezeichnet. Ändert sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit an der durch den Punkt P gelegten Kugelfläche um dc, so ist $i' = i + d\varphi$, und man erhält die Beziehung:

$$\sin i : \sin i + d\varphi \,.\, \cos i = c : c + dc \tag{2}$$

oder, da $\sin i = r_0/r$ und $\cos i = s/r$ ist,

$$r_0 : s \,.\, d\varphi = c : dc$$

und:

$$d\varphi = \frac{r_0}{s \cdot c_0} \cdot dc = \frac{r_0}{c_0 \sqrt{r^2 - r_0^2}} \cdot dc, \tag{3}$$

wobei im Nenner c_0 statt c gesetzt wurde, da der Unterschied von verschwindender Größe ist. Aus (1) erhält man $dc = k''.dr/r^2$ und hiermit unter Berücksichtigung, daß die Ablenkung auf beiden Seiten von A im gleichen Betrage und im gleichen Sinne stattfindet:

$$\varphi = \frac{2k'' r_0}{c_0} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{r^2 - r_0^2}}. \tag{4}$$

Die Auswertung des Integrals gelingt sehr leicht, wenn man die neue Variable $y = 1/r$ einführt; sein Betrag ist $1/r_0^2$ und hiermit:

$$\varphi = 2k''/c_0 r_0.$$

Um Übereinstimmung mit Soldner zu erhalten, braucht man nur

$$k'' = K.M/c_0 \tag{5}$$

(K = Gravitationskonstante, M = Gravitationsmasse) zu setzen und erhält:

$$\varphi = \frac{2KM}{c_0^2 r_0}. \tag{6}$$

Der zweite Einfluß, die Rotverschiebung der Spektrallinien, kann unter der Annahme abgeleitet werden, daß die Lichtaussendung durch die Schwingungen von Elektronen um eine Gleichgewichtslage bewirkt wird und das ausgesendete Licht die gleiche Frequenz wie diese Schwingungen besitzt. Ist $E.e$ die Kraft (elektrische Feldstärke $\times$ Elektronenladung), die das Elektron in die Ruhelage zurückzieht, wenn es sich um die Längeneinheit davon entfernt hat, und m seine Masse, so ist die Frequenz ν der Schwingungen proportional $\sqrt{E.e/m}$. Nun ändert sich die elektrische Feldstärke mit der Dielektrizitätskonstante nach der Beziehung

$$E : E_0 = k_0 : k. \tag{7}$$

Es ist also $E = E_0 k_0/k$. Da ferner nach den Berechnungen von Max Abraham, die durch die Versuche von Kaufmann[1]) bestätigt wurden, die Masse der Elektronen rein elektromagnetischen Ursprungs ist und auf der Energieaufspeicherung in dem durch die Bewegung erzeugten Magnetfelde beruht, so ist diese Masse proportional der Permeabilität μ oder für einen gegebenen Bewegungszustand:

$$m = m_0 . \mu/\mu_0.$$

[1]) Vgl. A. Battelli, A. Occhialini, S. Chella, Die Radioaktivität, deutsch von Max Iklé, Leipzig 1910, S. 329.

Es ist also

$$\nu : \nu_0 = \sqrt{\frac{E_0\, e \,.\, k_0\, \mu_0}{m_0 \,.\, k \,.\, \mu}} : \sqrt{\frac{E_0\, e}{m_0}} = c_0 : c,$$

und

$$\Delta\nu : \nu_0 = \Delta c : c_0,$$

wenn man wieder Größen zweiter Ordnung gegenüber c_0 vernachlässigt. Man erhält somit unter Berücksichtigung von (1) und (5):

$$\Delta\nu/\nu = -k''/r_0\, c_0 = -K.\, M/r_0\, c_0^2. \tag{8}$$

Dieser Wert stimmt mit dem von Einstein angegebenen überein, kann aber so wie der Wert von φ durch die Wahl von k etwaigen, von der Formel Einsteins abweichenden Versuchsergebnissen angepaßt werden. Die Beziehung:

$$\varphi = 2\,\Delta\nu/\nu \tag{9}$$

ist jedoch für einen bestimmten Wert von r_0 von k unabhängig, sofern es zulässig erscheint, den Einfluß anderer Gravitationszentren außer dem betrachteten, die natürlich auf φ anders wirken als auf ν, zu vernachlässigen.

Es sei noch bemerkt, daß eine Änderung von c in so geringem Betrage, wie sie oben vorausgesetzt wurde und der Formel

$$c = c_0 (1 - K.\, M/r\,.\, c_0^2) \tag{10}$$

entspricht, auf Effekte erster Ordnung wie Aberration und Dopplereffekt ohne Einfluß ist.

Über die Faserstruktur elektrolytischer Metallniederschläge.

Von **R. Glocker** und **E. Kaupp** in Stuttgart.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1924.)

Röntgenstrukturuntersuchungen an elektrolytisch hergestellten Metallblechen zur Bestimmung der Kristallitanordnung bei Kupfer, Silber, Nickel, Chrom, Eisen. Die Faserachse steht stets senkrecht auf der Oberfläche der Metallfolien; die Berechnung der kristallographischen Indizes und die Berücksichtigung kristallographischer Beobachtungen führt zu der Anschauung, daß die Faserachse die Richtung der größten Kristallisationsgeschwindigkeit angibt. Die Ausbildung der Faserstruktur ist von der Art der Lösung in hohem Grade abhängig.

Von Uspenski und Konobejewski[1]) einerseits, von Polanyi und seinen Mitarbeitern[2]) andererseits wurde nahezu gleichzeitig eine besondere Art der Kristallitanordnung in gezogenen Drähten und gewalzten Metallfolien entdeckt, welche dadurch charakterisiert ist, daß eine bestimmte kristallographische Richtung in allen Kristalliten parallel zur Walzrichtung bzw. zur Drahtachse liegt. Nach dem Vorschlag von Polanyi[3]), der eine systematische Darstellung der mathematischen Grundzüge dieser Struktur gegeben hat, wird eine solche Kristallitanordnung als „Faserstruktur“ bezeichnet.

Faserstruktur von Metallen wurde bisher nur bei mechanisch bearbeiteten Metallen beobachtet. Im folgenden wird über eine Faserstruktur von Metallen berichtet, welche ohne vorhergegangene Einwirkung mechanischer Kräfte beim Kristallisationsvorgang selbst entsteht, nämlich bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen.

Den unmittelbaren Anlaß zu diesen Untersuchungen bildete die Beobachtung, daß beim Walzen von Elektrolytkupferblechen Faserstrukturen auftreten, welche sich von den bisher bekannten Walzstrukturen unterscheiden, und welche vermuten ließen, daß beim Elektrolytkupfer die Anordnung der Kristallite nicht eine regellose, sondern eine gerichtete ist.

---

[1]) ZS. f. Phys. **16**, 215, 1923; in Rußland bereits Februar 1920 veröffentlicht.

[2]) Naturw. **9**, 288, 1921; Ettisch, Polanyi und Weissenberg, ZS. f. Phys. **7**, 181, 1921 (Drähte); Mark und Weissenberg, ZS. f. Phys. **14**, 328, 1923 und **16**, 314, 1923 (gewalzte Folien).

[3]) ZS. f. Phys. **7**, 149, 1921; Polanyi und Weissenberg, ZS. f. Phys. **9**, 123, 1922 und **10**, 44, 1922.



Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung war so eingerichtet, daß gleichzeitig zwei Präparate durchleuchtet werden konnten. Jedes Präparat war in einem drehbaren Messingrahmen befestigt, der selbst in einem zweiten Rahmen drehbar war, so daß das Präparat um eine vertikale Achse um $\pm 90^{\circ}$ und um eine horizontale Achse um $\pm 45^{\circ}$ gedreht werden konnte. Zur Vermeidung einer störenden Sekundärstrahlung von den Rändern der Blenden befand sich in dem Metallrahmen eine Bleiplatte mit einer zentralen Bohrung von solcher Größe, daß das Primärstrahlenbündel eben ungestreift hindurchpassieren konnte. Die Blenden wurden nicht aus Metall, sondern aus Bleiglas verfertigt [1]), um zwecks Herabsetzung der Expositionszeit möglichst nahe an die Glaswand der Röntgenröhre heranrücken zu können. Der Abstand der vorderen Blende von der hinteren betrug 6 cm, und der Durchmesser der Bohrungen war 1 mm. Der Fokusabstand der Präparate betrug 18 cm. In einer Entfernung von 5 cm hiervon war die photographische Platte (Hauff-Röntgenplatten) senkrecht zum Primärstrahl aufgestellt. Ein unmittelbar vor der Platte angebrachtes Aluminiumfilter von 0,1 mm Dicke diente dazu, die sehr weiche und infolgedessen photographisch stark wirksame Eigenstrahlung von Kupfer, Eisen usw. zu absorbieren.

Die bisher für Faserstrukturuntersuchungen benutzten Röntgenröhren mit Eisen- oder Kupferantikathoden waren für unsere Zwecke nicht geeignet. Wenn es sich darum handelt, aus einem dicken Metallstück, z. B. einer Elektrolytkupferplatte, ein für die Röntgenuntersuchung geeignetes dünnes Blättchen zu entnehmen, ohne dabei eine Deformation der Struktur befürchten zu müssen, so kann dies nur auf dem Wege des Abdrehens [2]) erreicht werden. Da auf diese Weise dünnere Blättchen als 0,1 mm nicht hergestellt werden können, so ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, eine Strahlung von größerer Härte als die Eisen- oder Kupferstrahlung zu verwenden.

Für eine allgemeine Verwendung der Faserstrukturuntersuchung für technische Zwecke ist überhaupt die Herstellung einer intensiven Röntgenröhre mit homogener Strahlung mittlerer Wellenlänge eine unerläßliche Voraussetzung, da fast immer die Proben aus dicken Metallstücken herausgearbeitet werden müssen.

Mittlere Wellenlängen von besonders großer photographischer Wirkung lassen sich dadurch erzeugen, daß als Antikathodenmaterial die im periodischen System dem Silber nachfolgenden Elemente ver-

---

[1]) Von E. Gundelach in Gehlberg freundlicherweise hergestellt.
[2]) Stahl und Eisen 42, 542, 1922.



wendet werden, deren Eigenstrahlung die Silberstrahlung des photographischen Kornes erregt. Daß bisher kein Gebrauch von diesem günstigen Umstand gemacht worden ist, ist wohl aus der Unmöglichkeit zu erklären, diese leicht schmelzbaren Elemente in technische Röntgenröhren einzubauen. Durch Verwendung von Legierungen gelang es uns, diese Schwierigkeit zu umgehen. Das hinzuzufügende Element muß erstens befähigt sein, mit dem gewünschten Element, z. B. Antimon, Legierungen mit hohem Schmelzpunkt zu bilden, und zweitens muß seine Eigenstrahlung so beschaffen sein, daß sie entweder bei der benutzten Spannung überhaupt nicht erregt wird, oder daß sie leicht absorbierbar ist und durch Filter weggeschafft werden kann.

Bei einer Durchsicht der Schmelzdiagramme[1]) des Antimons bietet in dieser Hinsicht eine Legierung von 33 Proz. Nickel und 67 Proz. Antimon besondere Vorteile; ihr Schmelzpunkt von 1158° C übertrifft nahezu um das Doppelte den Schmelzpunkt des reinen Antimons. Die mechanische Bearbeitbarkeit ist ausreichend, um eine Antikathodenplatte abdrehen zu können. In gashaltigen[2]) Röhren hat sich diese Legierung gut bewährt, über ihre Verwendbarkeit in Elektronenröhren liegen zurzeit noch keine genügenden Erfahrungen vor.

Von Elektronenröhren hat sich eine Mediaröhre[2]) mit strichförmigem Brennfleck und Silberantikathode als sehr leistungsfähig erwiesen. Bei 50000 Volt Spannung hält die Röhre im Dauerbetrieb 20 mA aus. Mit dieser Belastung läuft die Röhre täglich acht bis zehn Stunden an einem Hochspannungsgleichrichter (Transverter von Koch und Sterzel), ohne irgend einer Beaufsichtigung zu bedürfen, ein nicht zu unterschätzender Vorteil gegenüber den Röntgenröhren, welche dauernd an der Luftpumpe betrieben werden müssen.

Um das kurzwellige Ende des kontinuierlichen Spektrums und die β-Linie der Silberstrahlung wegzufiltern, wurden die Bohrungen der vorderen Blenden mit 0,05 mm Palladiumfolie bedeckt.

Ergebnisse.

Kupfer. Das erste Material, an dem eine Faserstruktur als Folge der elektrolytischen Kristallisation beobachtet wurde, war eine etwa 1 cm dicke Kupferplatte, die uns von dem Messingwerk Villingen überlassen worden war. In der Mitte befand sich das ursprüngliche Kathodenblech, auf dem beiderseits das Kupfer niedergeschlagen war.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1923.

[2]) Den Röntgenröhrenfabriken Gundelach in Gehlberg und C. H. F. Müller in Hamburg sind wir für mannigfache Unterstützung zu großem Danke verpflichtet.

*



Das Material war sehr grobkristallin; die Oberfläche war rauh und zeigte an einzelnen Stellen hügelartige Ausbuchtungen.

Aus dieser Platte wurden, ohne das Stück merklich warm werden zu lassen, fünf Proben, 20 × 14 × 4 mm, vorsichtig herausgesägt und im zentralen Teil auf 0,18 mm Dicke abgedreht. Die Oberfläche, 20 × 14 mm, war jeweils senkrecht zu den Pfeilrichtungen in Fig. 1 entnommen und wurde senkrecht vom Primärstrahl durchsetzt. Die zu I, in Fig. 1 senkrecht stehende Ebene ist die der Badseite zugekehrte Oberfläche der Kupferplatte; I ist also die Richtung der Stromlinien bei der Elektrolyse.

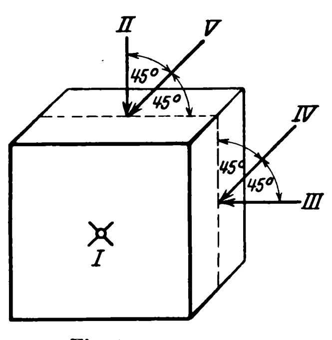


Fig. 1.

Die Aufnahme in Richtung I ergab eine um den Durchstoßpunkt symmetrische Anordnung von zahlreichen radialen Streifen [1]), vom kurzwelligen Bremsspektrum herrührend, und daran anschließend zwei der α-Linie des Silbers zuzuordnende Beugungsringe von {111} und {002}.

Mit den Symmetrieverhältnissen des Bildes ist sowohl die Annahme einer regellosen Orientierung der Kristallite als auch die einer Faserstruktur vereinbar, wenn gerade der Spezialfall vorliegt, daß Durchleuchtungsrichtung und Faserachse zusammenfallen.

Die Aufnahmen in den anderen vier Richtungen, welche sämtlich auf der Richtung I senkrecht stehen, stimmten im wesentlichen untereinander überein (Fig. 2). Es treten zwei zueinander senkrechte Symmetrielinien auf, von denen die vertikale der Richtung I parallel läuft. Die Symmetrie der Bilder beweist, daß eine Faserstruktur vorliegt und daß die Faserachse senkrecht auf den Richtungen II, III, IV und V steht. Faserachse ist also die Richtung der Stromlinien bei der Elektrolyse.

Zur Bestimmung der als Faserachse kristallographisch ausgezeichneten Richtung wird der Winkel δ_0 zwischen den Intensitätsmaxima und der zur Faserachse parallelen vertikalen Symmetrielinie gemessen. Der Meßfehler ist ziemlich groß, da die Ebene der Kathodenplatte wegen der Oberflächenrauhigkeiten keine genaue Einstellung der Präparate zuläßt.

[1]) Bei grobkristallinen Materialien erzeugt die Reflexion des Bremsspektrums einzelne Flecken oder radiale Streifen, bei feinkristallinen Stoffen einen gleichmäßig geschwärzten Kreisring.

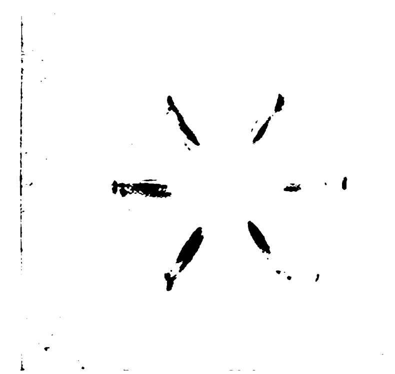


Fig. 2. Technisches Elektrolytkupfer.

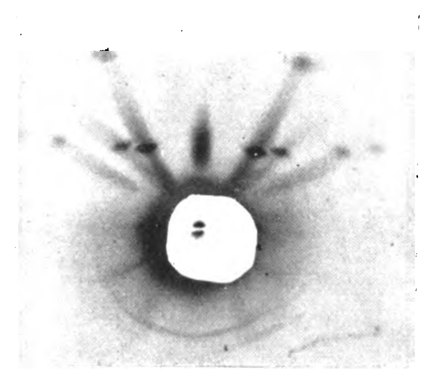


Fig. 3. Elektrolytkupferfolie $\beta = 90$.

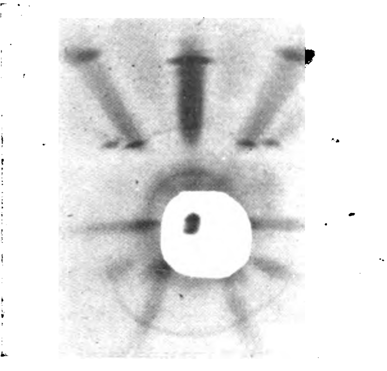


Fig. 4. Elektrolytkupferfolie $\beta = 80^0$.

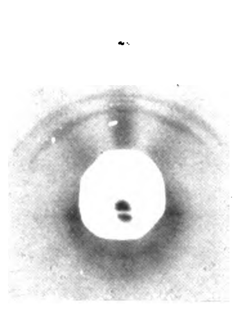


Fig. 5. Elektrolytkupferfolie der Fig. 3, ebensolange von der Rückseite bestrahlt.

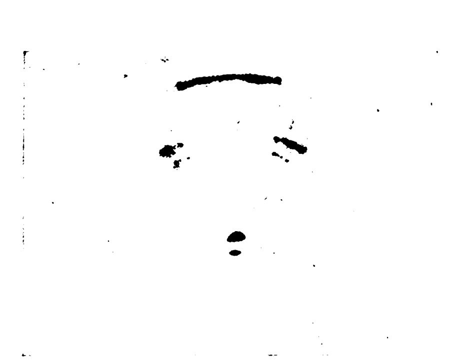


Fig. 6. Elektrolytkupferfolie auf Platin abgeschieden. $\beta = 80^0$.



Fig. 7. Nickelfolie $\beta = 83^0$.



Fig. 8. Silber $\beta = 80^0$.

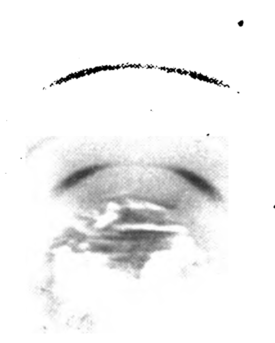


Fig. 9. Chrom $\beta = 80^0$.

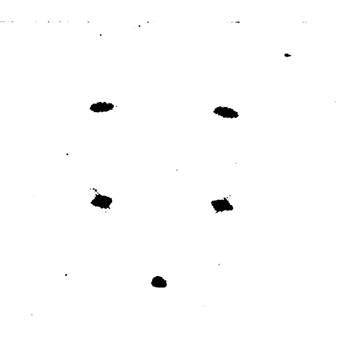


Fig. 10. Eisen 0,001 Amp./qcm.

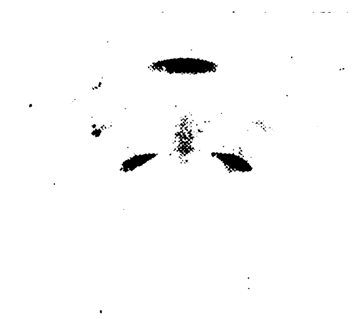


Fig. 11. Eisen 0,1 Amp./qcm mit Chlorcalciumzusatz.

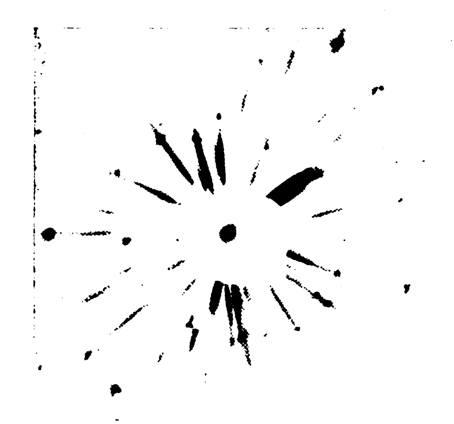


Fig. 12. Abgeschrecktes Kupfer in Richtung des Temperaturgefälles durchstrahlt.

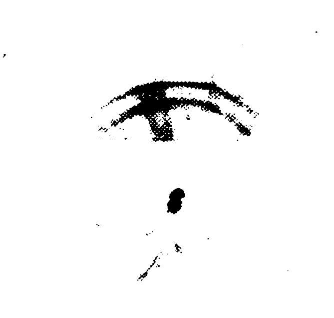


Fig. 13. Abgeschrecktes Kupfer senkrecht zur Richtung des Temperaturgefälles durchstrahlt.

Die stark ausgeprägten radialen Streifen nach Art eines sechsfachen Sternes verdanken ihre Entstehung der Reflexion des kurzwelligen[1]) Endes des Spektrums an den Netzebenengruppen {111} und {002}.

Da der Reflexionswinkel γ im allgemeinen nicht größer als 10^0 ist, kann bei Berechnung des Winkels δ_0 aus der Gleichung[2])

$$\cos\delta_0 = \frac{\cos\varrho}{\cos\gamma} \tag{1}$$

[γ = Reflexionswinkel (gleitender Winkel) der betreffenden Netzebene, ϱ = Winkel zwischen Netzebenennormale und Faserachse]

$$\cos\gamma = 1 \tag{1a}$$

gesetzt werden, so daß

$$\cos\delta_0 = \cos\varrho$$

näherungsweise ist.

Die Bestimmung der kristallographischen Indizes der Faserachse läßt sich bei kubischen Kristallen in einfacher Weise durchführen, sobald auf dem Oktaeder- und dem Würfelebenenring mindestens ein Intensitätsmaximum auftritt. Da über die Bezeichnung der kristallographischen Achsen von vornherein nicht verfügt worden ist, ist es zulässig, als erzeugende Ebene eines beliebigen Oktaederpunktes (Winkel δ'_0 bzw. ϱ') die Ebene (111) anzunehmen. Für das Resultat der folgenden Berechnung ist es dann wegen der Symmetrie dieses Indextripels ohne prinzipiellen Einfluß, ob man einen Würfelpunkt (Winkel δ''_0 bzw. ϱ'') der Netzebene (100) oder (010) oder (001) zuschreibt.

Die gesuchten Indizes H_1, H_2, H_3 der Faserachse können nunmehr aus den zwei Gleichungen bestimmt werden

$$\cos\varrho' = \frac{H_1 + H_2 + H_3}{\sqrt{3}\,\sqrt{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2}}, \tag{2a}$$

$$\cos\varrho'' = \frac{H_1}{\sqrt{2}\,\sqrt{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2}}. \tag{2b}$$

Im vorliegenden Fall ist die Bestimmung besonders einfach, da sowohl ein Oktaeder- als auch ein Würfelpunkt mit dem Winkel δ'_0 bzw. $\delta''_0 = 90^0$ vorkommt. Aus

$$0 = H_1 + H_2 + H_3,$$
$$0 = H_1$$

---

1) Beim Durchgang durch 0,18 mm Cu wird die Intensität der α-Linie des Ag gegenüber der an und für sich viel geringeren Intensität des durch das Pd-Filter noch hindurch gelangenden Teiles des kurzwelligen Bremsspektrums stark geschwächt.

2) Polanyi, ZS. f. Phys. 7, 162, 1921, Gl. (4).

folgt $H_1 = 0$ und $H_2 = -H_3$; also lauten die Indizes der Faserachse $[0\bar{1}1]$. **Faserrichtung ist also die Normale auf einer Rhombendodekaederebene.**

Wie die Tab. 1 zeigt, sind die theoretisch zu erwartenden Punkte alle vorhanden und reichen aus zur Erklärung sämtlicher beobachteter Punkte.

Tabelle 1. Techn. Elektrolytkupfer $\lambda = 0{,}56$ Å.

Reihenfolge der Ringe (von innen nach außen)	Netzebenen-gruppe	Winkel δ_0 gemessen	Winkel δ_0 berechnet aus Gl. (1a) für den Fall F.-A. = [011]
1. Ring	{111}	30 bis 40° 90°	35° 15′ 90°
2. Ring	{002}	45° 90°	45° 90°
3. Ring	{022}	57 bis 63°	60°
4. Ring	{113}	28 bis 34° 65° 90°	31° 30′ 64° 45′ 90°

Zur Prüfung dieser Bestimmung der Faserrichtung wurden sodann dünne frisch hergestellte Kupferbleche untersucht ($^1/_1$ normale Kupfersulfatlösung mit 0,03 Amp./qcm Stromdichte, Dicke der Schicht 0,1 bis 0,25 mm). Durch Hochglanzpolitur des als Kathode dienenden Kupferbleches wurde eine leichte Ablösbarkeit der Beschläge erreicht.

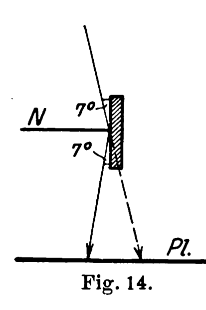


Fig. 14.

Die Proben wurden unter einem gleitenden Winkel von 7 bis 10° dem Röntgenstrahlenbündel ausgesetzt (Fig. 14). Bei dieser Anordnung können diatrope, niedrig indizierte Netzebenen zur Reflexion gelangen, ohne daß das Aussehen des Bildes von dem leicht berechenbaren Typus einer zur Faserrichtung senkrechten Aufnahme (vgl. Fig. 3 mit Fig. 4) abweicht. Die Verwendung der Wellenlänge $\lambda = 0{,}56$ Å bietet somit für die Auswertung der Bilder gegenüber den bisher üblichen längeren Wellenlängen wesentliche Vorteile.

Ist der Winkel zwischen Primärstrahl und Faserachse β, und der Winkel zwischen den Intensitätsmaxima und der zur Faserachse parallelen Symmetrielinie des Bildes δ, so ist ϱ aus Gleichung (6) der Polanyischen Arbeit[1]) zu berechnen:

$$\cos\delta = \frac{\cos\varrho - \cos\beta\sin\gamma}{\sin\beta\cos\gamma} \tag{3}$$

[1]) Auf den betreffenden Platten kommen nur die „oberen" Punkte im Sinne der Polanyischen Bezeichnung vor.

statt

$$\cos\delta_0 = \frac{\cos\varrho}{\cos\gamma}$$

bei der Aufnahme senkrecht zur Faserachse.

Für geringe Neigung der Faserachse — im vorliegenden Fall ist $\beta = 83$ bis 80^0, gilt dann näherungsweise

$$\cos\delta = \frac{\cos\varrho}{\cos\gamma} - \cos\beta \operatorname{tg}\gamma \tag{4}$$

und

$$\cos\delta_0 - \cos\delta = \cos\beta \operatorname{tg}\gamma. \tag{4a}$$

Der Winkelabstand δ eines Punktes von der horizontalen Symmetrielinie auf dem Bilde ändert sich bei einer Neigung der Faserachse gegenüber der Strahlrichtung um so mehr, je größer der Reflexionswinkel ist, d. h. je größer der Radius des Beugungsringes auf der Platte ist. Außerdem werden die Punkte mit kleinen Winkeln (nahe an der Symmetrielinie) besonders stark beeinflußt ($\cos\delta$ nahezu 1).

Wie man sich durch Ausrechnung leicht überzeugen kann, ist bei den geringen Neigungen der Faserachsen gegenüber der Strahlrichtung der aus Gleichung (4) erhaltene Wert für δ nur wenig verschieden von dem Werte für ϱ. Für einen der äußersten Ringe $\{113\}$ ist für $\lambda = 0{,}56$ Å der Reflexionswinkel $\gamma = 15^0$; die vorkommenden Werte von $\cos\varrho$ liegen zwischen 0,7 und 1. Für $\cos\varrho = 0{,}8$ ergibt sich zum Beispiel aus Gleichung (4) für $\beta = 83^0$ ein Wert $\cos\delta = 0{,}794$ und $\delta = 37^0 25'$, während $\varrho = 36^0 50'$ ist. In den folgenden Tabellen ist daher immer der aus Gleichung (1a) genähert berechnete Wert für δ angegeben.

Tabelle 2. Frisch hergestellte Elektrolytkupferfolie.
Winkel zwischen Oberfläche[1]) und Primärstrahl 10^0 (Fig. 4).

Reihenfolge der Ringe	Netzebenengruppe	Winkel δ gemessen	Winkel δ berechnet aus Gl. (1a) für den Fall F.-A. = [011]
1. Ring	{111}	35^0	$35^0 16'$
2. Ring	{002}	$44^0 30'$	45^0
3. Ring	{022}	$59^0 30'$	60^0
4. Ring	{113}	$31^0 30'$ 65^0	$31^0 29'$ $64^0 46'$
5. Ring	{222}	36^0	$35^0 16'$
6. Ring	{004}	46^0	45^0

[1]) Wegen der Absorption des streifend getroffenen Bleches ist nur die eine Hälfte des Beugungsbildes auf der photographischen Platte enthalten; aus dem gleichen Grunde fehlen die Maxima für $\delta = 90^0$, die theoretisch bei jedem der in Tab. 2 aufgeführten Ringe vorkommen müssen.

Außerdem erscheint auf der Symmetrielinie ($\delta = 0$) ein dem 3. Ring angehörendes starkes Intensitätsmaximum, das auf einer Aufnahme, bei der der Primärstrahl genau parallel zur Oberfläche des Bleches verlief, fehlte. Diese Reflexion einer diatropen Netzebene beweist direkt, daß die Faserachse in der Richtung einer Rhombendodekaedernormale fällt.

Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß die Verwendung der Wellenlänge $\lambda = 0{,}56$ Å bei Faserstrukturaufnahmen weit mehr Intensitätsmaxima liefert als die Strahlung von Eisen- oder Kupferantikathoden, ein Umstand, der die Sicherheit der Auswertung der Bilder stark erhöht, so daß es in vielen Fällen entbehrlich wird, durch Drehung des Präparates die Reflexion einer diatropen Netzebene aufzusuchen.

Die Einstellung der Kristallite in die Richtung [011] ist eine außerordentlich genaue. Die Streuung um diese Richtung herum ist praktisch gleich Null. Die Verbreiterung der Intensitätsmaxima rührt von der Divergenz des Primärstrahlenbündels her; die Form der Maxima ist charakteristisch verschieden — direkte Abbildung des strichförmigen Brennfleckes — von der bei einer Streuung auftretenden Verbreiterung in Richtung des Bogenelementes (siehe Fig. 5).

Das in Fig. 3 bzw. Fig. 4 dargestellte Bild entspricht einer Reflexion der Röntgenstrahlen an der Oberseite der Kupferfolie, wobei unter „Oberseite" die der Lösung bei der Elektrolyse zugekehrte Fläche verstanden sei. Läßt man die Röntgenstrahlung auf die „Rückseite" (d. h. der der Kathode anliegenden Fläche) des Blättchens unter einem Winkel von 10° streifend auftreffen, so erhält man das in Fig. 5 dargestellte Bild. Sämtliche Beugungsringe sind auf ihrem ganzen Verlauf sichtbar, und die einzelnen Schwärzungsmaxima sind stark verbreitert (Bogenlänge 25°). Die Richtung der Faserachse ist wieder die Normale auf einer Rhombendodekaederebene.

Damit ist zum erstenmal eine von den Metallographen [1] [2] schon lange gehegte Vermutung, daß die Kristallite bei elektrolytisch abgeschiedenen Metallen gerichtet sind, direkt bewiesen worden. Die Kupferkristallite lagern sich auf der Kathode so an, daß sich lauter Rhombendodekaederflächen parallel zur Kathode ausbilden, oder anders gesagt: Die Kristallite wachsen so aus der Kathode heraus, daß sich die zu {011} senkrechten Richtungen in Richtung der Stromlinien einstellen. Sämtliche möglichen Orientierungen der Kupferkristalle erhält man dadurch, daß man die Richtung OO'

[1]) Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 1921, S. 130.
[2]) Faust, ZS. f. anorg. Chem. 78, 208, 1922.



in Fig. 3 senkrecht zur Kathodenebene stellt und den Kristall[1]) um 00′ einmal um 360° dreht.

Wie der Vergleich der Figg. 4 und 5 auf das anschaulichste zeigt, ist der Richtungseffekt bei den zu Beginn der Elektrolyse abgeschiedenen Schichten lange nicht so groß wie bei den später darauf folgenden Schichten. Nach den mikroskopischen Beobachtungen von Faust[2]) bildet sich zu Beginn der Elektrolyse eine große Zahl von kleinen Kupferkristallen; die meisten dieser Kristallite hören jedoch bald auf zu wachsen und nach und nach wächst nur noch eine verhältnismäßig geringe Zahl von Kristalliten. Durch Hinzunahme des Röntgenbefundes ergibt sich dann etwa folgende Vorstellung vom Vorgang der elektrolytischen Kupferabscheidung:

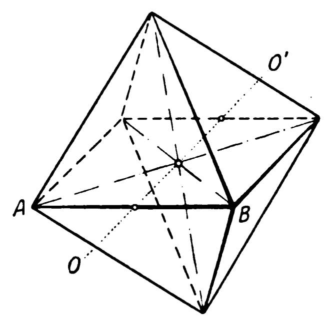


Fig. 15.

Zu Beginn der Elektrolyse scheiden sich zahlreiche kleine und kristallographisch völlig regellos orientierte Kristalle aus; auf diesem Untergrund wachsen sodann größere Kristalle heraus, welche derart gerichtet sind, daß eine Rhombendodekaedernormale in die Richtung der Stromlinien sich einstellt. Dieser Richtungseffekt ist bei einer 0,2 mm dicken Schicht auf der der Lösung zugekehrten Oberseite so stark ausgeprägt, daß Kristallite anderer Orientierung praktisch überhaupt nicht vorkommen.

Es erhebt sich nun die Frage, warum gerade eine [011]-Richtung[3]) bei der elektrolytischen Kristallisation des Kupfers eine solch bevorzugte Rolle spielt. Die dichtest besetzte Gerade im Raumgitter des Kupfers, das zum flächenzentriert kubischen Typus gehört, wäre die Richtung [111]. Die späteren Versuche an anderen Metallen ergeben ebenfalls, daß durchaus nicht die dichtest besetzte Gittergerade die Faserachse bei der elektrolytischen Kristallisation zu sein braucht. Dagegen hat es sich gezeigt, daß die Natur der Lösung auf die Ausbildung der Faserstruktur einen starken Einfluß ausübt.

Scheidet man Kupfer aus einer cyankalihaltigen Kupferacetatlösung[4]) ab mit 0,007 Amp./qcm Stromdichte, so ergibt die Röntgen-

[1]) Die äußeren Begrenzungsebenen des in Fig. 3 als Oktaeder gezeichneten Kristalls sind unwesentlich für diese Überlegungen.

[2]) Faust, ZS. f. anorg. Chem. 78, 208, 1922.

[3]) Bzw. eine ihr gleichwertige Richtung [110], [101], [110] usf.

[4]) Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl., S. 495: 2 Proz. Kupferacetat, 2 Proz. Kaliumcyanid, 2,5 Proz. Natriumsulfit, 1,7 Proz. Soda.

untersuchung eine völlig regellose Orientierung der Kristallite ohne Anzeichen einer Häufung in bestimmten Richtungen. Das Korn dieses Niederschlages ist ein außerordentlich feines.

Unter Vorwegnahme der Ergebnisse der später zu beschreibenden Versuche mit Elektrolyteisen äußert sich der Einfluß einer Veränderung der Lösung entweder darin, daß überhaupt keine Faserstruktur auftritt oder daß die Richtung der Faserachse eine andere wird. Diese letztere Beobachtung spricht gegen die Anschauung von Tammann, daß die Kristallite sich so zur Kathode anordnen, daß die Richtung ihres besten Leitvermögens in die der Stromlinien fällt.

Dagegen wird durch die kristallographischen Beobachtungen über die Änderung der äußeren Formen eines Kristalles, der „Kristalltracht" je nach der Lösung, aus der die Kristallisation erfolgt, die Anschauung wahrscheinlich gemacht, daß die Richtung senkrecht zur Kathode, in der der Antransport der Masseteilchen erfolgt und in der das Wachstum am ungehemmtesten vorwärts schreiten kann, die Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit der betreffenden Kristallart ist.

Daß die Kristallisationsgeschwindigkeit G in den verschiedenen Richtungen sehr verschiedene Werte besitzen kann, zeigen zum Beispiel Versuche von Weyberg[1]) an Alaun

$$G_{[111]} : G_{[100]} : G_{[110]} = 1:4:8.$$

In Übereinstimmung mit dem kristallographischen Lehrsatz, daß sich an einem Kristall am größten diejenigen Flächen entwickeln, deren Wachstumsgeschwindigkeit am kleinsten ist, wird beobachtet, daß diese Alaunkristalle fast nur von Oktaederflächen begrenzt sind.

Wenn also bei der Röntgenuntersuchung des Elektrolytkupfers festgestellt wurde, daß eine Rhombendodekaedernormale in allen Kristallen senkrecht zur Ebene des Kathodenbleches steht, so ist dieser Befund dahin zu deuten, daß Kupfer bei der Kristallisation aus Kupfersulfatlösung in den zu den Rhombendodekaederebenen senkrechten Richtungen ein Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit hat. Weiter ist aus dem oben Gesagten zu folgern, daß bei der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus Kupfersulfatlösung Rhombendodekaederebenen als äußere Begrenzungsformen nur selten vorkommen dürfen. Dies ist tatsächlich der Fall. In seiner Zusammenstellung der beobachteten Formen der Kupferkristalle bei galvanischer Abscheidung erwähnt Groth[2])

---

[1]) Groth, Physikal. Kristallographie, 1905, S. 258.

[2]) Chemische Kristallographie 1, 3.



{111}, {100}, {113}. Von den vier niedrigst indizierten Ebenen des Kupfergitters treten alle als äußere Begrenzungsformen auf außer {110}. Man muß daraus schließen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung [110] bei Kupferkristallen wesentlich größer ist als in Richtung [111] und [100].

Die Röntgenuntersuchung elektrolytischer Niederschläge bietet also ein Mittel dar, um die kristallographische Richtung des Maximums der Wachstumsgeschwindigkeit experimentell zu bestimmen. Die zu dieser Vorzugsrichtung senkrechte Netzebenengruppe wird sich nur sehr selten oder überhaupt niemals als äußere Begrenzungsform der betreffenden Kristallart vorfinden.

Nickel. In einem technischen Vernicklungsbad (Nickelammoniumsulfat) wurde mit 0,005 Amp./qcm Stromdichte auf einem Messingblech ein 0,07 mm dicker Nickelüberzug hergestellt. Das bei streifendem Auftreffen des Röntgenstrahlenbündels auf die Oberseite des Blättchens (Gleitwinkel 5°) erhaltene Bild, zeigt Fig. 7. Es ist eine nicht besonders stark ausgeprägte Faserstruktur vorhanden, welche laut Tabelle 3 als Faserachse die Richtung einer Würfelkante besitzt. Parallel zur Oberfläche der Kathode liegen also vorwiegend Würfelebenen. Die Einstellung der Kristallite in diese Vorzugsrichtung ist wenig genau; die Streuung um diese Richtung herum beträgt $\pm 17^0$.

Tabelle 3. Nickelfolie.

Reihenfolge der Ringe	Netzebenengruppe	Winkel δ gemessen	Winkel δ berechnet aus Gleichung (1 a) für den Fall F.-A. = [001]
1. Ring	{111}	etwa 50°	54° 44′
2. „	{002}	0°	90° [1]
3. „	{022}	37 bis 42°	45 u. 90° [1]
4. „	{113}	etwa 20° (schwach)	25° 15′
		—	72° 27′ [1]

Nachdem das Nickelblättchen vorsichtig von seiner Unterlage abgelöst worden war, wurde eine Aufnahme mit senkrechter Durchstrahlung des Blättchens gemacht: Das Auftreten von Debyeschen Ringen ohne jede Andeutung von Schwärzungsmaxima beweist, daß die Richtung der Faserachse senkrecht zur Folienebene steht.

[1]) Diese Maxima können wegen der Anordnung des Blättchens aus Absorptionsgründen auf der Platte nicht auftreten.

Silber: Beim Silber tritt der Richtungseffekt der Kristallitlagerung lange nicht so stark auf wie beim Kupfer: Bei Abscheidung aus einer silbercyanidhaltigen Cyankalilösung mit 0,007 Amp./qcm auf Platinkathode ergab sich eine völlig regellose Orientierung der Kristallite. Bei Abscheidung aus einer $^1/_{10}$ normalen Silbernitratlösung auf einem Platinblech wurde bei 0,010 Amp./qcm Stromdichte das in Fig. 8 dargestellte Bild erhalten. Da der Niederschlag sehr grobkristallin ist, so daß die Beugungsringe in zahlreiche Flecken aufgelöst sind, kann die Lage der Maxima nur ungenau bestimmt werden. So viel ist jedenfalls sicher, daß eine einfache Faserstruktur nicht vorliegt. Die Maxima auf der Symmetrielinie weisen darauf hin, daß ein Teil der Kristallite sich mit der Richtung [111], ein anderer Teil mit der Richtung [001] senkrecht zur Kathodenebene einstellt. Wie Tabelle 4 zeigt, sind die übrigen Maxima mit dieser Superposition zweier Faserstrukturen vereinbar.

Tabelle 4. Oberseite des Silberblättchens unter 7° angestrahlt.

Netzebenen-gruppe	Winkel δ gemessen	Winkel δ berechnet aus Gleichung (1 a)	
		wenn F.-A. = [111]	wenn F.-A. = [001]
{111}	45 bis 65°	70° 32′ [1]	54° 44′
	0°	0°	0°
{002}	45 bis 60°	54° 44′	90° [1]
	0°	0°	0°
{022}	kein deutliches Maximum	35° 16′	45°
		90° [1]	90° [1]

Erhöht man die Stromdichte auf 0,022 Amp./qcm, so ist die Faserstruktur vollkommen verschwunden. Es ist zu vermuten, daß eine Faserstruktur sich überhaupt nur ausbildet, solange das Verhältnis Kernzahl [2] zu Kristallisationsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen liegt. Dieses günstige Intervall wird vermutlich um so kleiner sein, je weniger eine bestimmte Richtung an Geschwindigkeit der Kristallisation alle anderen Richtungen übertrifft.

Das Ergebnis der Röntgenuntersuchung, daß beim Elektrolytsilber keine Richtung eine besonders große Wachstumsgeschwindigkeit aufweist, ist mit der kristallographischen Beobachtung über die Kristalltracht des galvanisch abgeschiedenen Silbers in gutem Einklang:

[1] Diese Punkte liegen im Schatten des Blättchens und können auf der Platte nicht sichtbar sein. Die Schattengrenze (Aussendung der Silbereigenstrahlung der bestrahlten Oberseite) ist in Fig. 8 zu erkennen.

[2] Def. siehe Tammann, Lehrb. d. Metallographie, 1921, S. 10.

Nach Groth[1]) finden sich die Formen {111}, {110}, {100}, {211}, {331}, {751} in gleicher Häufigkeit, woraus zu schließen ist, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten in den dazu senkrechten Richtungen nahezu gleich sind.

Platin. Eine auf einer Platinfolie abgeschiedene Schicht von schwarzem Platinmohr[2]) wurde auf Grund der Röntgenuntersuchung als mikrokristallin erkannt mit völlig regelloser Orientierung der einzelnen Kriställchen.

Chrom. Ein auf einem Kupferblech nach dem Verfahren von Grube[3]) abgeschiedener Chrombelag von 0,1 mm Dicke lieferte das in Fig. 9 dargestellte Bild. Der Richtungseffekt ist hier sehr deutlich ausgeprägt. Die Beugungsringe sind zwischen den Häufungsstellen nur noch angedeutet sichtbar, d. h. es sind praktisch alle Kristallite gerichtet orientiert. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, ist [111] die Richtung der Faserachse.

Tabelle 5. Chrom.

Netzebenen-gruppe	Winkel δ gemessen	Winkel δ berechnet aus Gleichung (1 a) für den Fall F.-A. = [111]
{011}	35°	35° 16′
{002}	53°	90° [3]) 54° 44′
{112}	15° (sehr breit) 58°	19° 29′ 61° 52′ 90 [3])
{022}	30° [5])	35° 16′ 90° [3])
{013}	40° [5])	43° 01′ 68° 33′ [4])

Die Streuung der Richtung [111] um die Normale zur Kathodenebene herum ist ziemlich groß; sie beträgt $\pm 15^{0}$.

Auf der Symmetrielinie fehlt dieses Mal die Reflexion der diatropen Netzebene, da in dem raumzentrierten kubischen Gitter des Chroms die Oktaederebenen erst in zweiter Ordnung zur Reflexion kommen können.

Ein sehr schwaches Maximum $\delta = 0$ auf dem {002} Ring zeigt an, daß ein kleiner Teil der Kristallite sich mit einer Würfelkante senkrecht zur Kathode eingestellt hat.

[1]) Groth, Chem. Kristallographie 1, 4.

[2]) 3 proz. Platinchloridlösung mit 0,02 g Bleiacetatzusatz auf 100 g Lösung.

[3]) Noch nicht veröffentlicht.

[4]) Punkte, die auf der Platte nicht sichtbar sein können (Begründung siehe früher).

[5]) Maxima sehr breit und nur ungenau meßbar.

Kristallographische Angaben über die äußeren Begrenzungsformen der Kristalle bei elektrolytischer Chromdarstellung liegen leider zurzeit noch keine vor.

Eisen. Eine besonders starke Beeinflussung der Kristallitlagerung durch Änderung des Elektrolyten und der Stromdichte zeigt das Elektrolyteisen[1]). Die Herstellung der Präparate und das Ergebnis der Röntgenuntersuchung ist in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Präparat Nr.	Lösung	Stromdichte Amp. pro qcm	Abscheidung auf	Richtungseffekt	Faserachse
1	10 Proz. Ferroammoniumsulfat . . .	0,001	Cu	stark	[111]
2	10 „ „ . . .	0,015	Cu	regellose Orientierung	
3	50 „ Ferrochlorid	0,001	Cu	stark	[111]
4	50 „ „ heiß (100°) . .	0,1	Cu	regellose Orientierung	
5	50 „ „ „ angesäuert	0,1	Cu	„	„
6	50 „ „ „ „	0,1	Fe	schwach	[100] u [110]
7	50 „ „ „ (100°) . . mit Chlorcalciumzusatz[2])	0,1 0,1	Cu	mittel	[112]
8	50 „ „ „ „	0,1	Fe	„	[112]

Der Einfluß des Kathodenmaterials ist bei 7 und 8 gering, bei 5 und 6 dagegen wesentlich. Das auf Eisen abgeschiedene Präparat ist feinkörniger und zeigt Faserstruktur. Einen noch größeren Einfluß des Kathodenmaterials ergab ein Versuch mit Kupfer. Bei Abscheidung auf Platin war der Niederschlag grobkristalliner, und die Streuung bei der Faserstruktur ($\pm$ 15°) war viel größer als bei der entsprechenden Abscheidung auf Kupfer (vgl. Fig. 4 mit Fig. 6). Es scheint eine allgemeine Regel zu sein, daß die Ausbildung der Faserstruktur erleichtert wird, wenn Unterlage und Niederschlag aus gleichem Material bestehen.

Bei gleicher Stromdichte gibt eine 10 proz. Ferroammoniumsulfatlösung genau dasselbe Bild (Fig. 10) wie eine 50 proz. Ferrochloridlösung, wenn bei der Abscheidung durch Verwendung sehr kleiner Stromdichten (0,001 Amp./qcm) eine merkliche Wasserstoffentwicklung an der Kathode vermieden wird. Die auf der photographischen Platte sichtbaren Punkte sind in Tabelle 7 zusammengestellt und beweisen, daß sich die Richtung [111] als Faserachse betätigt; parallel zur Kathodenoberfläche liegen lauter Oktaederebenen.

[1]) Den chemischen Werken Griesheim Elektron danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung einer großen Kathodenplatte.

[2]) Verfahren der Langbein-Pfannhauserwerke.

Die Einstellung der Kristallite in diese Richtung ist eine sehr genaue. Die Ausdehnung der Reflexpunkte ist nicht wesentlich größer als bei einer Reflexion des gleichen Strahlenbündels an einem idealen Kristall. Die Streuung ist also praktisch gleich Null. Steigert man die Stromdichte auf 0,015 Amp./qcm, so macht sich während der Elektrolyse eine starke Entwicklung von Wasserstoffblasen bemerkbar, als deren Folge Unebenheiten auf der Oberfläche des Eisenniederschlages auftreten. Die Aufnahme zeigt, daß durch die Wasserstoffentwicklung die Ausbildung einer Faserstruktur völlig unterdrückt wird. Offenbar wird jeder Kristallisationskern sofort von einer Wasserstoffschicht umgeben und dadurch am Weiterwachsen verhindert.

Besonders deutlich nachzuweisen ist der Einfluß von „Lösungsgenossen" auf eine in heißem Zustande (100^0 C) bei hoher Stromdichte (0,1 Amp./qcm) elektrolysierte 50 proz. Lösung von Ferrochlorid, Verhältnisse, wie die bei der technischen Gewinnung des Elektrolyteisens vorliegen: Ohne Zusätze regellose Orientierung der Kristallite, bei schwachem Ansäuern Zeichen einer Faserstruktur mit Faserachse [011] und Faserachse [001] und bei Zusatz von größeren Mengen Chlorcalcium sehr ausgeprägte Faserstruktur nach [112]. (Fig. 11 und Tabelle 7). Das Chlorcalcium, das in der Technik nur zu dem Zweck zugesetzt wird, um durch Erniedrigung des Dampfdrucks das rasche Verdunsten der Bäder zu verhüten, spielt also eine wesentliche Rolle bei dem Kristallisationsvorgang. Die Einstellung der Kristallite in die Vorzugsrichtung ist keine so genaue (Streuung $\pm 12^0$) wie bei der Abscheidung mit geringer Stromdichte (Fig. 10).

Tabelle 7. Elektrolyteisen.

Netzebenengruppe	Präparat Nr. 2. Winkel δ		Präparat Nr. 5. Winkel δ	
	gemessen	berechnet f. d. Fall F.-A. = [111]	gemessen	berechnet für den Fall F.-A. = [112]
{011}	35^0	$35^0\ 16'$ 90^0 [1]	30^0 —	30^0 $73^0\ 13'$ [1] $54^0\ 44'$ [1] 90^0 [1]
{002}	$54^0\ 30'$	$54^0\ 44'$	34^0 —	$35^0\ 16'$ $65^0\ 54'$ [1]
{112}	19^0 $62^0\ 30'$	$19^0\ 29'$ $61^0\ 53'$ 90^0 [1]	28 bis 58^0 0^0	$33^0\ 34'$ 60^0 [1] $48^0\ 12'$ $70^0\ 32'$ [1] 0^0 $80^0\ 25'$ [1]
{022}	35^0	$35^0\ 16'$ 90^0 [1]	29^0 —	30^0 $73^0\ 13'$ [1] $54^0\ 44'$ 90^0
{013}	$43^0\ 30'$	$43^0\ 01'$ $68^0\ 33'$ [1]	— —	— —

1) Im Absorptionsschatten des Blättchens liegend und daher auf der Platte nicht sichtbar.

Aus dem Vergleich dieser beiden Proben ist zu schließen, daß die Größe der Kristallisationsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen bei der Elektrolyse eine Funktion der elektrolysierten Lösung ist. Bei dem gewöhnlichen Auskristallisieren aus Lösungen ist bekannt, daß dieselbe Kristallart je nach der Lösung in verschiedenen Formen sich ausscheidet; z. B. tritt Alaun aus alkalischen Lösungen in Würfeln, aus neutralen in Oktaedern auf, woraus von kristallographischer Seite [1]) auf eine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Art der Mutterlauge geschlossen wurde. Die Analogie mit unseren Beobachtungen über Verschiedenheit der Vorzugsrichtung der Faserstruktur bei verschiedenen Lösungen liefert eine neue Stütze für die von uns ausgesprochene Anschauung, daß die röntgenmäßig ermittelte Faserachse mit der Richtung maximaler Wachstumsgeschwindigkeit identisch ist.

Kristallisationsvorgänge bei großen Temperaturgefällen.

Gießt man flüssiges Kupfer in eine zylindrische Form, deren Seitenwände durch Beheizung auf hoher Temperatur gehalten werden, während die Bodenfläche gleichzeitig stark abgekühlt wird, so bilden sich sehr große Kristallite aus, die auf Ätzbildern in Richtung des Temperaturgefälles sehr viel länger sind als in den Querrichtungen. Durch das Temperaturgefälle wird offenbar das Wachstum in der axialen Richtung stark befördert, und es schien möglich, daß eine bestimmte kristallographische Richtung bei allen Kristalliten in axialer Richtung sich eingestellt hat. Die Röntgenuntersuchung hat diese Frage verneint: die Kristallite sind regellos orientiert. Der Vergleich der Fig. 12 (Durchleuchtung in axialer Richtung) mit Fig. 13 (Durchleuchtung in der Querrichtung) ist insofern bemerkenswert, als das erstere Bild ein sehr grobkristallines Material, das zweite ein feinkristallines darstellt, obgleich ein und dasselbe Probestück mit gleicher Strahlung untersucht wurde. Die Erklärung liegt darin, daß in der ersteren Richtung nur relativ wenige Kristalle mit weit ausgedehnten Kristallflächen von den Röntgenstrahlen durchsetzt werden, während in den Querrichtungen weit mehr Kristallindividuen gleichzeitig getroffen werden.

Die Beobachtung, daß bei ein und derselben homogenen Strahlung auf der Platte der Zwischenraum zwischen den Beugungsringen frei bleibt bei feinkristallinen Körpern bzw. zahlreiche Punkte und Streifen zeigt bei grobkristallinen Körpern, ist besonders deutlich

---

[1]) Groth, Physikal. Kristallographie, 1905, S. 261.



an der Fig. 12 zu machen. Offenbar können bei grobkristallinen Körpern so viele Netzebenen in einer Richtung zusammen wirken, daß in günstigen Fällen die Reflexion des an und für sich intensitätsschwachen kontinuierlichen Spektrums an Intensität die Reflexion der Spektrallinie erreicht.

Zusammenfassung.

1. Es wird durch Beobachtung der Röntgenstrahleninterferenzen das Auftreten einer Faserstruktur bei der elektrolytischen Metallabscheidung nachgewiesen.

2. Faserachse ist bei Kupfer [011], bei Eisen [111] bzw. [112], bei Nickel [001], bei Chrom [112]. Die Faserachse ist immer identisch mit der Richtung der Stromlinien bei der Elektrolyse.

3. Die kristallographische Richtung der Faserachse ist abhängig von der Zusammensetzung der Lösung. Durch Heranziehung von kristallographischen Beobachtungen ergibt sich die Anschauung, daß die Faserachse immer die Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit der betreffenden Kristallart in der betreffenden Lösung angibt.

4. Die Unterlage, auf der der Niederschlag abgeschieden wird, ist von Einfluß auf die Ausbildung der Faserstruktur. Am günstigsten ist die Verwendung einer Unterlage aus gleichem Material wie der abzuscheidende Niederschlag.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Grube und Herrn Dr. Motz für die liebenswürdige Überlassung und Herstellung zahlreicher elektrolytischer Niederschläge auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Die Wirkung eines transversalen Magnetfeldes an der Kathode der Glimmentladung.

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1924.)

Es wird unter Fernhalten von Wand- und Temperaturstörungen die normale Stromdichte und die Dicke des Fallraumes der Glimmentladung an einer Quecksilberkathode in den Gasen H_2, N_2, Ar, Hg, H_2O in Abhängigkeit von der Stärke eines transversalen Magnetfeldes gemessen.

Die Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung lassen sich mit Hilfe der drei Parameter V_n (normaler Kathodenfall), j_n (normale Stromdichte) und d_n (normale Dicke des Fallraumes) beschreiben, die durch die Raumladungsgleichung miteinander verknüpft sind. Übersichtliche Werte ergeben sich jedoch für diese drei Größen nur, wenn sie an ebenen, auf konstanter Temperatur erhaltenen Kathoden ermittelt werden, wobei die Gefäßwände so weit entfernt sind, daß sie nicht mehr stören.

Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Glimmentladung liegen eine ganze Reihe von Untersuchungen vor, die 1917 von Ives[1]) zusammengestellt und um eine weitere vermehrt worden sind. Bei diesen Untersuchungen sind jedoch die erwähnten Forderungen nicht erfüllt gewesen. Die Forscher arbeiteten mit zylindrischen, in der Achse eines Geissler-Rohres befindlichen Kathoden. Wird ein solches Rohr von einem homogenen Magnetfluß senkrecht zu seiner Achse durchströmt, so bildet der von den Zylinderflächen der Kathode ausgehende Gleichstrom mit den Magnetlinien gemäß Fig. 1 jeden beliebigen Winkel zwischen 0 und 90°. Eindeutige Messungen sind also nicht möglich. Außerdem erhitzt sich die Kathode bei derartigen Anordnungen in unkontrollierbarer Weise.

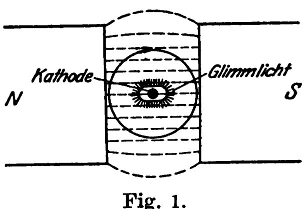


Fig. 1.

Durch Vorversuche mit ebenen Kathoden fand ich, daß d in starken Magnetfeldern auf sehr geringe Beträge abnimmt. Infolgedessen schien es zur Erleichterung der Messung von d mit einem Kathetometer dringend erwünscht, daß die Kathode nicht nur voll-

1) J. E. Ives, Phys. Rev. 9, 349, 1917.

kommen eben war, sondern sich auch automatisch vollkommen horizontal einstellte. Daraus ergab sich die Verwendung eines Quecksilberspiegels als Kathodenoberfläche, und zwar wurde eine Menge von 2 kg Hg verwandt, um die Temperatursteigerung der Kathode während der Versuche gering zu halten.

Weiterhin war es wichtig, Störungen durch die Gefäßwände auszuschalten, da die Glimmentladung durch ein Magnetfeld besonders heftig zur Seite, also in einem engen Rohr an die Gefäßwand, gedrängt wird, während andererseits zwischen den Magnetpolen nur ein beschränkter Raum zur Verfügung steht, wenn das Magnetfeld einigermaßen stark sein soll.

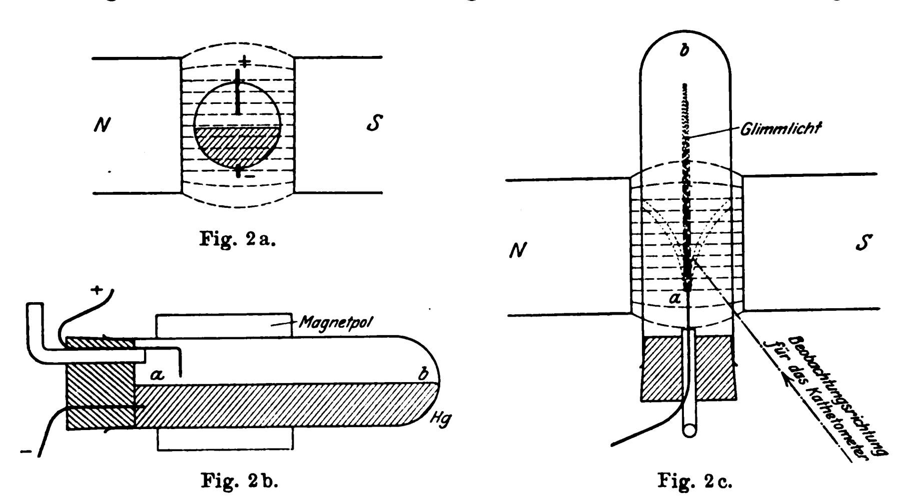


Fig. 2a.

Fig. 2b.

Fig. 2c.

Diese Schwierigkeit wurde dadurch überwunden, daß ein Glasrohr von 4 cm Durchmesser und 28 cm Länge, das an einem Ende zugeschmolzen, am anderen mit einem gut gedichteten Gummistopfen verschließbar war, nicht stehend, sondern liegend, gemäß Fig. 2a, zwischen die Pole eines Elektromagnets gebracht wurde.

Die Anode war ein kurzes, am Ende senkrecht nach unten gebogenes Stück Eisendraht von 1 mm Durchmesser. Diese Anordnung hatte den großen Vorteil, daß das unter der Anode auf dem Kathodenquecksilber bei *a* entstehende Glimmlicht durch das Magnetfeld in der Richtung *a*—*b* verlängert wurde und sich in dieser Richtung gewissermaßen totlief, ohne irgendwie mit der Gefäßwand in Berührung zu kommen. Das in Fig. 2c zwischen *a* und *b* gezeichnete schraffierte Band stellt die Form des Glimmlichtes auf der Kathode bei geringem Gasdruck und starkem Magnetfeld dar. Mit dem

Kathetometer wurde schräg von vorn in das Gefäß hineinvisiert, und es zeigte sich, daß sich d sehr gut messen ließ.

Die Messungen über den Einfluß des Magnetfeldes ergaben im einzelnen folgendes:

1. Der normale Kathodenfall V_n: Genaue Messungen von V_n wurden nicht ausgeführt, da die orientierenden Versuche keine Veranlassung gaben, an der Feststellung von Stark zu zweifeln, daß V_n durch ein Magnetfeld nicht geändert wird.

2. Die normale Stromdichte j_n: Exakte Messungen von j_n erwiesen sich trotz aller Bemühungen als nicht ausführbar. Fig. 2c ergibt ohne weiteres, daß die Stromdichte des schmalen Glimmlichtstreifens in der Nähe von a größer sein muß als in der Nähe von b, weil die Entladung von der Anode auf dem Wege durch das Gas bis zur Kathode bei b mehr Spannung verbraucht als bei a, so daß für den Kathodenfall selbst bei a mehr Spannung verfügbar ist als bei b. Verlängert man, um dieses zu verhüten, die Anode bis b, so wird das Glimmlicht jenseits b gegen die Gefäßwand gedrängt und breitet sich dort aus, so daß ebenfalls keine genaue Messung der vom Glimmlicht bedeckten Oberfläche möglich ist. Man kann unter diesen Umständen also nicht mehr von einer normalen Stromdichte sprechen (die gleiche Schwierigkeit gilt übrigens auch hinsichtlich des normalen Kathodenfalles).

Es konnte also nur so vorgegangen werden, daß unter möglichst umfangreicher Variation der Versuchsbedingungen Breite und Länge des Kathodenglimmlichtstreifens der Fig. 2c geschätzt, aus der gleichzeitig abgelesenen Stromstärke die mittlere Stromdichte berechnet und mit dem zugehörigen d verglichen wurde. Nach der Theorie der Glimmentladung ohne Magnetfeld soll an ebenen Kathoden $j_n = \frac{C}{d^2}$ sein, wobei C durch die benutzte Gasart gegeben ist.

Soweit die Genauigkeit der Versuche ging, schien dieses durch die Raumladungsgleichung geforderte Gesetz auch bei der starken Verringerung von d durch das Magnetfeld erfüllt zu sein. Beispielsweise war in Stickstoff bei starkem Magnetfeld $d = 0{,}59$ mm, $j_n = \frac{21 \text{ mA}}{\text{qcm}}$, während sich aus den ohne Magnetfeld gemessenen Werten für $d_n = 0{,}59$ mm, $j_n = \frac{25 \text{ mA}}{\text{qcm}}$ berechnete.

3. d_n. Der Schwerpunkt der Versuche wurde auf die Messung von d_n gelegt, da sich diese genau durchführen ließ und sich unerwartete Erscheinungen zeigten. Die innere Glimmlichtkante, die

ohne Magnetfeld durchaus nicht besonders scharf ist, so daß die Einstellung auf sie gelegentlich recht unsicher ist, wird um so schärfer, je stärker das Magnetfeld ist, so daß auf sie bei starken Feldern sehr genau eingestellt werden kann. Ferner erschien der Fallraum um so dunkler, je stärker das Magnetfeld war. Das kann jedoch auch auf Kontrastwirkung beruhen, da die Helligkeit des Glimmlichtes mit steigendem Feld der zunehmenden Stromdichte entsprechend sehr stark zunahm.

Stets wurde mit normalem Kathodenfall gearbeitet. Die Gasdrucke wurden von 20 bis 0,5 mm, die Magnetfelder von 0 bis 1200 Gauß variiert. Die direkte Beobachtung der Erscheinungen mit dem Auge ergab folgendes: Bei hohen Drucken (etwa über 10 mm, mit der Gasart variabel) wurde das Glimmlicht, das ohne Magnetfeld auf dem Kathodenquecksilber unter der Anode eine kreisförmige Fläche bedeckte, selbst durch ein Feld von 1200 Gauß nicht beeinflußt. Wurde der Gasdruck verringert, so verlängerte sich die Kreisfläche in Richtung *b* zuerst in eine Ellipse und ging bei weiterer Druckabnahme in eine birnenförmige Fläche über, deren Spitze nach *b* zeigte. Bei Drucken unter 1 mm endlich zeigte sich in starken Feldern bei Strömen unter etwa 10 mA das in Fig. 2c eingezeichnete Glimmlicht, das einen langen geraden, seitlich erstaunlich scharf abgegrenzten, unter der Anode beginnenden Strich bildete. Dieser sehr helle Glimmstrich lief jedoch nur dann geradlinig in der Mitte des Gefäßes auf der Kathode entlang, wenn das Gefäß nicht nur symmetrisch zwischen den Magnetpolen angeordnet war, sondern die Magnetlinien auch genau parallel der Hg-Oberfläche verliefen. Wurde die Hg-Oberfläche durch Anstoßen des Gefäßes in geringfügige seitliche Schwankungen versetzt, so pendelte der Glimmstrich im Takte der Schwingungen der Oberfläche zwischen den in Fig. 2c gestrichelt angedeuteten beiden Lagen hin und her.

Wurde die Stromstärke vergrößert, so teilte sich der Glimmstrich in zwei symmetrisch zur Mittellinie nebeneinander liegende Striche von gleichfalls sehr scharfer Begrenzung. Durch weitere Vermehrung des Stromes ließen sich bis zu vier Striche gemäß Fig. 3 herstellen. Darüber hinaus wurde das Glimmlicht in der Regel diffus. Diese Erscheinung zeigte sich in ganz gleicher Weise bei allen untersuchten Gasen.

In der sauberen Herausarbeitung dieses Glimmstriches liegt der große Wert der kurzen drahtförmigen Anode. Bei seitlich breiteren, flächenhaften Anoden vermögen die Striche nicht zu entstehen. Diese scharfen Glimmstriche im Magnetfeld sind meines Erachtens ein einwand-

freier und sinnfälliger Beweis dafür, daß die von der Kathode ausgehenden Primärelektronen, die unter dem Einfluß des Magnetfeldes zykloidenähnliche Bahnen beschreiben, ihre zu den magnetischen Kraftlinien senkrechte Bewegungsrichtung bis zum Ende ihres Laufes ungestört beibehalten. Daraus folgt ebenso zwingend, daß diese Elektronen, die eine Voltgeschwindigkeit von der Größenordnung 300 Volt besitzen, bei den zahlreichen Zusammenstößen mit den Gasmolekülen, die sie erleiden, bis sie ihre Kathodenfallenergie wieder eingebüßt

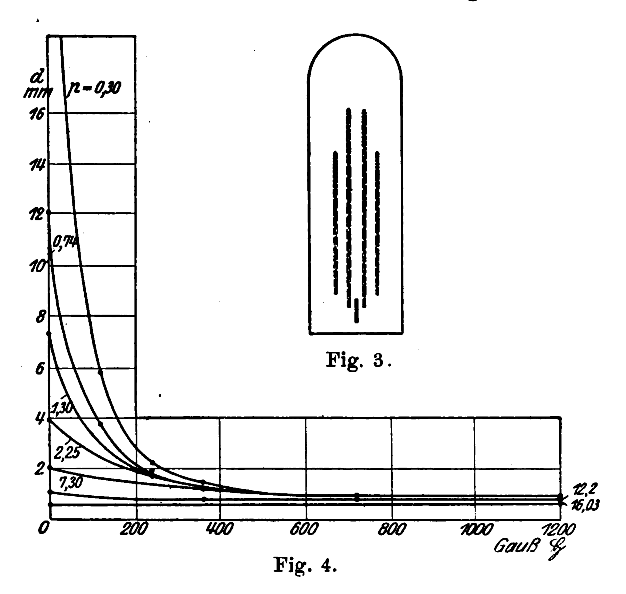


Fig. 3.

Fig. 4.

haben, zwar Energieverluste aber in ihrer ganz überwiegenden Mehrzahl keine Ablenkungen erleiden; denn wenn ein Elektron durch eine Ablenkung bei einem Zusammenstoß mit einem Molekül eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Magnetlinien bekäme, so würde diese durch das Magnetfeld nicht beeinflußt werden, das Elektron würde ihr ungestört folgen und das Glimmlicht müßte sich schon von der Anode an nach beiden Seiten diffus ausbreiten und um so breiter werden, je mehr es sich von der Anode entfernt, also die Form eines diffusen Dreiecks mit der Spitze bei *a* und der Basis bei *b* haben.

Ich habe mich leider vergeblich bemüht, in der Elektronenliteratur eine klare Antwort auf die Frage zu finden, ob 300 Voltelektronen, die mit Gasmolekülen zusammenstoßen, dabei in der Regel abgelenkt werden oder in der Regel durch die Moleküle ohne Ablenkung hindurchgehen. Es sprechen jedoch die Versuche von

Edgar Meyer und H. Schulz[1]) über den scharfen Schatten, den ein in den Fallraum gebrachter Körper in Glimmlicht wirft, ebenfalls dafür, daß die Elektronen im wesentlichen unabgelenkt von der Kathode zum Glimmlicht fliegen, da sonst ein scharfer Schatten nicht möglich wäre.

2. Beobachtungen mit dem Kathetometer: Die Beobachtungen mit dem Kathetometer sind in der folgenden Tabelle 1 und für Wasserstoff außerdem in Fig. 4 dargestellt. Zur Untersuchung des Quecksilberdampfes wurde statt des mit einem Gummistopfen verschließbaren Rohres ein vollständig aus Glas geblasenes Rohr gleicher Form verwandt, das durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner auf die den gewünschten Gasdrucken entsprechende Temperatur gebracht wurde. Temperatur und Dampfdruck wurden jedoch nicht besonders gemessen, da sie durch d eindeutig festgelegt sind. Sämtliche Gase ergaben Kurven gleichen Charakters wie Fig. 4.

Bezeichnet man mit d_0 die Fallraumdicke ohne Magnetfeld, mit d_m die bei eingeschaltetem Felde, so ergibt sich aus den Tabellen und der Fig. 4:

a) d_0 wird durch ein gegebenes Magnetfeld um so stärker verringert, je größer es ist, je geringer also der Gasdruck ist. Die Erklärung dieses Verhaltens ist nicht schwierig.

b) d_m ist bei konstantem Gasdruck nicht umgekehrt proportional $\mathfrak{H}$, wie man erwarten sollte, sondern strebt mit wachsendem $\mathfrak{H}$ verhältnismäßig rasch einem konstanten Endwert $d_{\min}$ zu.

c) Der Wert $d_{\min}$ ist von d_0 unabhängig, solange $d_0 > d_{\min}$.

d) Ist $d_0 < d_{\min}$, so wird d_0 vom Magnetfeld nur noch unwesentlich oder nicht mehr beeinflußt.

Das Ergebnis d) bestätigt die direkten Beobachtungen des Glimmlichts mit dem Auge, nach denen sich bei höheren Drucken die Gestalt und Größe des Glimmlichts im Magnetfeld nicht ändert. Die Mittel aus allen Beobachtungen in den verschiedenen Gasen ergeben für d_0 folgende Werte:

$$\begin{aligned} H_2 &= 0{,}86\,\text{mm}, \\ N_2 &= 0{,}59\,\text{mm}, \\ Ar &= 0{,}87\,\text{mm}, \\ Hg &= 0{,}70\,\text{mm}, \\ H_2O &= 0{,}62\,\text{mm}. \end{aligned}$$

Die Unterschiede sind gering und erklären sich zum Teil vielleicht auch noch dadurch, daß die Werte von d durch Einstellen auf

[1]) Edgar Meyer und H. Schulz, Ann. d. Phys. **56**, 507, 1918.

Tabelle 1.

Optisch gemessene Dicke d des Fallraumes in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken p und verschiedenen transversalen Magnetfeldern $\mathfrak{H}$, p in mm Hg, d in mm, $\mathfrak{H}$ in Gauß.

1. H.

$p =$	16,03	12,2	7,30	2,25	1,30	0,74	0,30
$\mathfrak{H}$				d			
0	1,10	1,25	2,07	3,97	7,38	12,10	30,5
120	—	—	—	2,53	2,87	3,76	5,83
240	—	—	—	1,74	1,80	1,77	2,28
360	0,80	1,12	1,27	1,41	1,45	1,41	1,48
720	0,73	0,80	0,90	0,88	0,94	0,91	0,93
1200	0,72	0,70	0,87	0,86	0,85	0,86	0,85

2. N. / 3. Ar.

$p =$	20,0	5,0	0,90	0,49	5,7	3,7	0,50
$\mathfrak{H}$		d					
0	0,67	1,02	4,76	8,55	0,98	1,79	5,53
120	—	—	3,35	4,11	—	—	3,90
240	—	—	2,32	1,75	—	—	2,52
360	0,70	0,77	1,39	1,18	0,86	1,36	1,77
720	0,63	0,69	0,85	0,72	0,83	1,08	1,05
1200	0,47	0,56	0,63	0,57	0,79	0,95	0,87

4. Hg. / 5. H_2O.

$p =$	—	—	—	—	—	—	—	19,23	3,00	1,00
$\mathfrak{H}$				d					d	
0	0,89	0,70	1,08	2,10	3,30	4,70	6,67	0,81	2,30	7,41
120	0,87	—	0,73	1,95	2,61	2,98	4,34	—	—	3,77
240	0,87	—	—	—	—	—	—	—	—	2,51
360	1,00	0,96	0,70	1,38	1,67	1,44	1,77	0,61	1,54	1,55
720	0,73	0,67	1,04	0,90	0,99	0,85	0,80	0,62	0,95	0,80
1200	0,64	0,57	0,86	0,78	0,70	0,76	0,63	0,60	0,60	0,65

eine Helligkeitskante erhalten wurden, wobei die von Gas zu Gas wechselnde Helligkeit und Farbe auf die Art der Einstellung sicherlich von Einfluß ist.

Es gibt hiernach also eine Mindestdicke des optisch gemessenen Fallraumes von rund 0,70 mm, unterhalb deren die Wirksamkeit des Magnetfeldes aufhört. Ist d_0 größer als dieser Wert, so läßt es sich mit einem hinreichend starken Felde bis auf diesen Wert herunterdrücken, aber nicht weiter. Ist d_0 kleiner, so wird es von einem Magnetfeld nicht mehr beeinflußt.

Diese Erscheinung war nicht vorauszusehen. Ich möchte aber vorläufig auch keinen Versuch machen, sie zu erklären, da mir dazu die Theorie des Glimmlichtes noch nicht genügend weit ausgearbeitet zu sein scheint.



Zusammenfassung.

1. Mit J. Stark wird angenommen, daß der normale Kathodenfall V_n durch ein transversales Magnetfeld nicht geändert wird.

2. Die ohne Magnetfeld für ebene Kathoden gültige Gleichung $j_n = \frac{C}{d_n^2}$ (j_n normale Stromdichte, d_n normale Fallraumdicke, C Konstante) gilt auch bei Verringerung von d_n durch ein transversales Magnetfeld, soweit es sich aus den unter diesen Verhältnissen nicht sehr gut durchführbaren Messungen von j_n ersehen läßt.

3. Es gibt einen Mindestwert der optisch gemessenen Fallraumdicke d_n, der in allen untersuchten Gasen in der Nähe von 0,70 mm liegt und unterhalb dessen die Wirksamkeit des Magnetfeldes aufhört. Ist die Fallraumdicke ohne Magnetfeld größer als dieser Wert, so läßt sie sich mit einem hinreichend starken Magnetfeld bis auf diesen Wert herunterdrücken, aber nicht weiter.

Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution bei organischen Flüssigkeiten.

Von **E. H. L. Meyer** in Freiburg i. Br.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 15. April 1924.)

Bezeichnet man als „polare Kohlenstoffatome“: 1. Solche C-Atome, bei denen von den vier Valenzen mindestens zwei mit zwei verschiedenen Atomen außer Kohlenstoff abgesättigt sind. 2. Solche C-Atome, bei denen ein ein- oder mehrwertiger elektronegativer anorganischer Substituent an ein C-Atom gebunden ist, dessen übrige Valenzen sich nur an Kohlenstoff betätigen; dann gilt der Satz: Alle organischen Flüssigkeiten mit derartigen polaren C-Atomen sind Dipolflüssigkeiten. Flüssigkeiten mit einem polaren C-Atom zeigen einen verhältnismäßig großen Absolutwert der Dielektrizitätskonstanten und eine starke Abhängigkeit desselben von der Temperatur. Wo zwei und mehr polare C-Atome im Molekül vorhanden sind, stellen Absolutwert und Temperaturabhängigkeit der D. C. einen Mittelwert mehrerer Einzelwirkungen dar.

Aus der Lorentzschen Elektronentheorie folgt für das dielektrische Verhalten organischer Flüssigkeiten die Clausius-Mosottische Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const}, \tag{1}$$

die aber, wie bekannt, in vielen Fällen nicht erfüllt ist. Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (D. C.) ist größer, als der Gleichung (1) entspricht, in der die Temperatur als Argument der Dichte steckt.

Die zuerst von Reinganum[1]) gemachte Annahme, daß eine organische Flüssigkeit neben Polarisations- und Verschiebungselektronen auch noch fertige Dipole enthalte, führte Debye[2]) zu dem Ausdruck

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{T}{d} = a + b\,T. \tag{2}$$

---

[1]) Reinganum, Ann. d. Phys. **10**, 334, 1903.
[2]) Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912.

Aber auch diese Gleichung gilt nach den bisherigen Messungen nur angenähert. Immerhin geben die beiden Gleichungen (1) und (2) eindeutig die Möglichkeit, sogenannte Dipolflüssigkeiten aufzufinden, so daß man sämtliche organischen Dielektrika einteilen kann in solche, die höchstwahrscheinlich fertige Dipole enthalten, und solche, wo wir derartige Dipole nicht annehmen dürfen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob der dipolare Charakter einer organischen Flüssigkeit aus deren chemischer Konstitution vorhergesagt werden kann. Einen Versuch, die verschiedene Größe der Absolutwerte der D. C. zu erklären, die ungefähr zwischen 1,5 und 95 schwanken, hat Walden[1]) gemacht. Er nimmt dabei dielektrophore Gruppen an (OH, NO_2, CO, SO_2, also das Element O, Cyan, Rhodan, Isorhodan, Aminrest, die Halogene) und dielektrogene (H, CH_3, C_2H_5, ... C_6H_5, ..., also Wasserstoffe und die Alkyl- und Allylreste). Nach dieser Unterscheidung soll eine Verbindung nur dann eine erhebliche D. C. haben, wenn in dem elektrochemischen Charakter der sie zusammensetzenden Elemente und Gruppen eine Gegensätzlichkeit vorliegt, d. h. wenn sie aus beiden Gruppen zusammengesetzt ist. Dielektrophore oder dielektrogene Gruppen allein, in Kombination mit sich selber, sollen Medien ergeben, welche überaus kleine D. C. besitzen. Walden gibt dazu folgende Tabelle[2]):

Dielektrikum	Temp.	λ	ε_t	Beobachter
O_2	— 182°	∞	1,49	Fleming u. Dewar
Cl.Cl	— 60	∞	2,15	Linde
Br.Br	23	84	3,18	Schlundt
$(SO_3)_2$	21	84	3,56	"
$(CN)_2$	23	84	2,5	"
$(NO_2)_2$	15	80	2,6	"
$C(NO_2)_4$	23	∞	2,13	Walden
CCl_4	18	∞	2,25	Turner
C_6H_{14}	14	∞	1,86	Landolt u. Jahn

Blüh[3]) hat darauf hingewiesen, daß die Waldensche Auffassung in vollkommener Übereinstimmung mit den Forderungen der Dipoltheorie steht.

[1]) Walden, ZS. f. phys. Chem. **70**, 569, 1910.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **70**, 585, 1910.
[3]) Blüh, ZS. f. phys. Chem. **106**, 341, 1923.

Dennoch befriedigt sie nicht restlos. Die D. C. von Trichloressigsäure und Chloral sind zweifellos im Widerspruch mit obiger Theorie.

CCl_3COOH. Beobachter: Walden[1]). $\lambda = \infty$.

t	61^0 (flüssig)
ε	4,55

CCl_3CHO. Beobachter: E. H. L. Meyer. $\lambda = \infty$.

t . . .	$-40,1^0$	$-23,4^0$	$-7,2^0$	$+4,5^0$	$+14,5^0$	$+28,4^0$	$+45,1^0$	$+62,1^0$
ε_t. . .	7,580	6,711	6,073	5,320	5,044	4,778	4,473	4,228

Beide bestehen ausschließlich aus dielektrophoren Gruppen und besitzen dennoch eine unerklärlich hohe D. C.

Eine andere Betrachtungsweise scheint für die Lösung obiger Frage fruchtbarer zu sein. Der Kürze wegen seien im folgenden als „polare Kohlenstoffatome“ definiert:

1. Solche C-Atome, bei denen von den vier Valenzen mindestens zwei mit zwei verschiedenen Atomen außer Kohlenstoff abgesättigt sind.

2. Solche C-Atome, bei denen ein ein- oder mehrwertiger elektronegativer, anorganischer Substituent (z. B. OH, NO_2, SO_3H, SO_2, N, Carbonylsauerstoff, NH_2, Halogen) an ein C-Atom gebunden ist, dessen übrige Valenzen sich nur an Kohlenstoff betätigen.

Es gilt dann der Satz:

Alle organischen Flüssigkeiten mit derartigen polaren C-Atomen sind Dipolflüssigkeiten. Flüssigkeiten mit einem polaren C-Atom zeigen einen verhältnismäßig großen Absolutwert der D. C. und eine starke Abhängigkeit desselben von der Temperatur.

Wo zwei und mehr polare C-Atome im Molekül vorhanden sind, findet eine gegenseitige Beeinflussung der einzelnen polaren C-Atome statt, so daß hier Absolutwert und Temperaturabhängigkeit der D. C. einen Mittelwert mehrerer Einzelwirkungen darstellen.

Die Richtigkeit ist schon aus der folgenden Zusammenstellung abzulesen:

Man beachte Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetranitromethan auf der einen Seite und Methylbromid, Brombenzol, Chloroform, Äthylalkohol, tertiärer Butylalkohol, Nitromethan, Nitroäthan und Nitrobenzol auf der anderen Seite.

---

1) ZS. f. phys. Chem. **70**, 577, 1910.

Hexan, C_6H_{14}. Beobachter: E. H. L. Meyer. $\lambda = \infty$.

t	— 77,7°	— 63,4°	— 48,2°	— 33,5°	— 20,0°	— 8°	+ 3,7°	+ 12,0°
ε	1,839	1,823	1,807	1,788	1,776	1,765	1,749	1,739
$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$	0,2908	0,2923	0,2942	0,2944	0,2960	0,2971	0,2967	0,2966

Benzol, C_6H_6. Beobachter: Isnardi[1]). $\lambda = \infty$.

t	11°	15°	30°	55°
ε	2,300	2,283	2,260	2,210
$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$	0,3402	0,3387	0,3407	0,3416

Äthylbromid, $H_3C—CH_2Br$. Beobachter: Walden[2]). $\lambda = \infty$.

t	1,4°	ε	10,5
t	21°	ε	9,4

Brombenzol, BrC_6H_5. Beobachter: Walden[2]). $\lambda = \infty$.

t	1,2°	23,5°	50°
ε	5,46	5,21	4,64

Chloroform, $HCCl_3$. Beobachter: E. H. L. Meyer. $\lambda = \infty$.

t	— 49,3°	— 35,7°	— 20,4°	— 5,8°	+ 6,1°	+ 13,2°	+ 28,4°	+ 41,9°
ε	6,598	6,088	5,636	5,264	5,002	4,850	4,566	4,352
$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$	0,4097	0,4000	0,3909	0,3835	0,3784	0,3752	0,3695	0,3654

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Beobachter: Isnardi[3]). $\lambda = \infty$.

t	— 13°	0°	20°	39°	62°
ε	2,383	2,354	2,322	2,295	2,257
$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$ . . .	0,1903	0,1905	0,1919	0,1936	0,1954

Äthylalkohol, $H_3C—CH_2OH$. $\lambda = \infty$.

t	— 80°	— 67°	— 34°	+ 1,5°	+ 18,5°	+ 49,2°
ε	44,5	40,8	34,2	28,8	25,4	20,8
$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{d}$ . .	1,070	1,077	1,098	1,121	1,126	1,131
Beobachter:	Abegg und Seitz[4]).			Walden[5]).		

[1]) ZS. f. Phys. 9, 174, 1922.
[2]) ZS. f. phys. Chem. 70, 579, 1910.
[3]) ZS. f. Phys. 9, 171, 1922.
[4]) ZS. f. phys. Chem. 29, 246, 1899.
[5]) Ebenda 70, 573, 1910.

Tertiärer Butylalkohol, $H_3C \vdots C . OH$.

t . . . . 18^0 λ . . . . 91 cm ε . . . . 7,6.

Beobachter: Rudolph. Dissertation, zitiert nach Landolt-Börnstein.

Nitromethan, H_3CNO_2. Beobachter: Walden[1]). $\lambda = \infty$.

t . . . . $1{,}5^0$	ε 44,8
t . . . . 20^0	ε 39,4

Nitroäthan, $H_3C—CH_2NO_2$. Beobachter: Schlundt[2]).
Zitiert nach Landolt-Börnstein.

t . . . . 18^0 λ . . . . 84 ε . . . . 29,5.

Nitrobenzol, $H_5C_6NO_2$. Beobachter: Abegg und Seitz[3]). $\lambda = \infty$.

t	14^0	19^0	33^0
ε	38,5	37,1	34,9

Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$. Beobachter: Walden[4]). $\lambda = \infty$.

t . . . . $23{,}4^0$ ε 2,13

Freiburg i. Br., Phys. Institut der Universität, 14. April 1924.

---

1) ZS. f. phys. Chem. **70**, 575, 1910.
2) Journ. phys. chem. **5**, 157, 503, 1901.
3) ZS. f. phys. Chem. **29**, 247, 1899.
4) Ebenda **70**, 580, 1910.

Eine neue Strahlungsquelle der kurzen elektromagnetischen Wellen von ultrahertzscher Frequenz [1]).

Von **A. Glagolewa-Arkadiewa** in Moskau.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1924.)

Zur Erzeugung der kürzesten elektrischen — ultrahertzschen — Wellen wurde ein neues Verfahren angewandt, die Methode des Massenstrahlers. In einer Mischung von Metallspänen und Maschinenöl springen die Funken eines Induktoriums über. Die zahlreichen Metallteilchen der Mischung senden die intensiven elektrischen Wellen von verschiedener Länge, wenigstens von 50 mm bis zu 0,1 mm, aus, die man mit Apparaten von gewöhnlicher Empfindlichkeit beobachten kann.

§ 1. Einleitung. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Erzeugung von elektromagnetischen Wellen, die bei einer möglichst kurzen und möglichst konstanten Periode auch eine konstante Energie besitzen. Bisher war nur eine Methode zur Erhaltung der kürzesten elektromagnetischen Wellen bekannt, die Methode des Hertzschen Vibrators. Diese Methode, sehr bequem bei der Arbeit mit längeren Wellen, wird bei der Arbeit mit der kürzesten höchst mühsam. Die Schwierigkeiten verursacht erstens der starke Abfall der Strahlungsenergie beim Übergang zu kürzeren Vibratoren, und zweitens die unvermeidliche Verbrennung des Vibrators bei der Funkenentladung, welche die Inkonstanz der Länge und Energie der ausgesandten Wellen sowie die Notwendigkeit einer häufigen Regulierung der Funkenstrecke bedingt. Zu diesen Übelständen kommen noch die anderen Schwierigkeiten: die Länge λ der kürzesten Hertzschen Wellen vermindert sich langsamer als die Länge l des Vibrators [2]).

Diese Schwierigkeiten erklären die Tatsache, daß die Bestrebungen von vielen Forschern [3]), das Intervall zwischen den Wellen

---

[1]) Vorgetragen am 29. Okt. 1923 in der Sitzung des „Magnetischen Kolloquiums" an der I. Moskauer Universität; vorläufige Mitteilung auf dem III. Kongreß der Russischen Physikalischen Assoziation am 19. Sept. 1922 (Verhandlungen des Kongresses, S. 39, Nischni-Novgorod 1923).

[2]) Bei $\lambda = 10{,}63$ cm ist das Verhältnis λ/l gleich 2,5, bei $\lambda = 1{,}3$ cm wird es schon gleich 4,3. Diese Tatsache, die aus den Beobachtungen von W. Arkadiew (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. Teil, **44**, 165, 1912; Ann. d. Phys. **58**, 115, 1919) hervorgeht, wurde auch von Nichols und Tear bestätigt [Phys. Rev. (2) **21**, 587, 1923].

[3]) A. Lampa, Wien. Ber. **105**, 587, 1896; W. Möbius, Ann. d. Phys. **62**, 293, 1920; E. F. Nichols und J. D. Tear, Phys. Rev. **21**, 587, 1923.

von Lebedew[1]) (6 mm) und denjenigen von Rubens und v. Baeyer[2]) (343 μ) auszufüllen, bisher kein greifbares Ergebnis für kleinere Wellen als 1,8 mm hatten. Diese Untersuchungen, von denen einige so fein und elegant sind, wie diejenige von Nichols und Tear[3]), zeigen, daß die Forscher bei der Herstellung der kleinsten elektrischen Wellen die Grenze der Leistungsfähigkeit der Hertzschen Methode erreicht haben und daß für den Erfolg der Arbeit ein neues Prinzip zu suchen ist.

§ 2. Die neue Strahlungsquelle — der Massenstrahler. Die neue Strahlungsquelle ist auf der Idee von Prof. W. Arkadiew begründet, der schon im Jahre 1914 in dieser Richtung zu arbeiten begonnen hat[4]). Infolge der Kriegsverhältnisse aber war er gezwungen seine anfänglichen Versuche zu unterbrechen. Nach seinem Gedanken muß man zur Verstärkung der Wellenenergie nicht einen einzigen, sondern sehr viele kleine Vibratoren benutzen. Zur Vermeidung der Verbrennung und der damit verbundenen Regulierung des erregenden Funkens muß man diese Vibratoren unaufhörlich wechseln.

Erst im Jahre 1921 habe ich diese Aufgabe übernommen und jetzt die folgende Anordnung ausgearbeitet.

In den Glastrog A (Fig. 1) bringt man eine Mischung von Metallfeilspänen mit Maschinenöl. Mittels des Rührers B wurden die Feilspäne in kontinuierliche Bewegung gebracht und bilden dabei eine breiförmige Masse M. Diese „Vibrationsmasse" wird aus dem Glastrog von der mittels eines Motors rotierenden kleinen Karbolitrolle K ergriffen, infolge der Zentrifugalkraft bildet die Masse auf dem Rande der Rolle eine Art von flüssigem Radreifen. Die Entladungen eines Induktoriums entstehen in V aus den Zuleitungsdrähten ff durch die Vibrationsmasse in dem Radreifen der Rolle. Infolge der Entladungen entstehen in V elektrische Schwingungen in den Körnchen der Feilspäne; die Schwingungsperiode hängt hauptsächlich von den Dimensionen der Körnchen ab. Bei entsprechender

[1]) P. Lebedew, Wied. Ann. **56**, 1, 1895.

[2]) H. Rubens und O. v. Baeyer, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1911, S. 666.

[3]) E. F. Nichols und J. D. Tear, Phys. Rev. (2) **21**, 587, 1923.

[4]) Die Notwendigkeit, die kürzesten Hertzschen Wellen zu gewinnen, wurde durch das Bedürfnis hervorgerufen, die im Jahre 1913 von W. Arkadiew gefundenen (Phys. ZS. **14**, 928, 1913; Ann. d. Phys. **65**, 643, 1921) ungeordneten Eigenschwingungen der Elementarmagnete zu untersuchen. Er findet ihre Eigenwellenlänge λ_1 gleich 300—500 μ; R. Gans und R. Loyarte (Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921) haben für das von ihnen untersuchte ferromagnetische Material $\lambda_1 = 2{,}27$ mm berechnet.

Auswahl der Feilspäne sendet die Strahlungsquelle die kürzesten unpolarisierten Hertzschen Wellen aus, die man ultrahertzsche Wellen nennen könnte.

§ 3. Apparate und Versuchsanordnung. Zur Messung der Wellenlänge wird die Boltzmannsche Methode angewendet. P_1 und P_2 (Fig. 2) sind zwei Metallspiegel von der Form der Rotationsparaboloide. S_1 und S_2 sind die Planspiegel aus den von der Vorderfläche dicht versilberten dicken Spiegelglasplatten. Die Kreisteilung der Mikrometerschraube B gestattete die Verschiebungen des Spiegels S_2 um die Stufe bis zu $25\,\mu$ auszuführen. Das Induktorium J

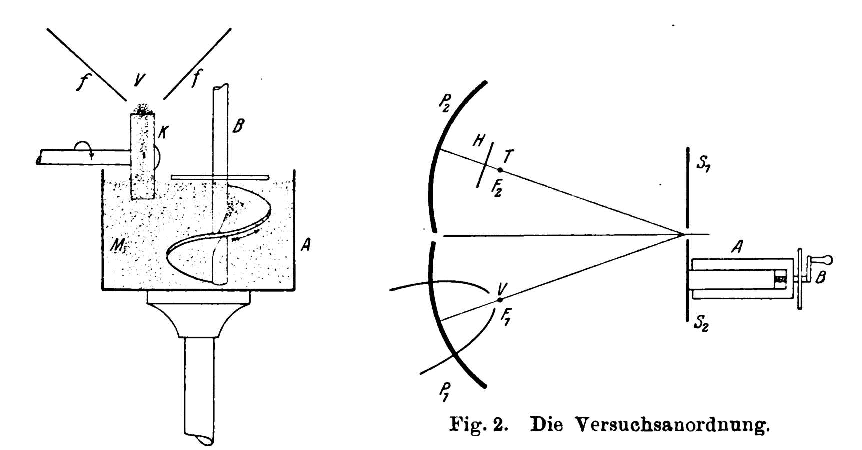


Fig. 1. Der Massenstrahler.

Fig. 2. Die Versuchsanordnung.

mit einer Schlagweite bis etwa 15 cm wurde mit dem Strom einer Akkumulatorenbatterie von 120 Volt bei einem Vorschaltwiderstand von 30 Ohm durch einen Unterbrecher Rotax gespeist. Der Glastrog der Strahlungsquelle war 7,7 cm weit; der Durchmesser der Quellenrolle K (Fig. 1) betrug 3,2 cm, seine Dicke etwa 1 cm. Der strahlende Teil v der Quellenrolle befindet sich in dem Brennpunkt des Spiegels P_1; in dem Brennpunkt des Spiegels P_2 befindet sich das Thermoelement T, das mit dem mit leichtem Magnetgehänge versehenen Panzergalvanometer verbunden war. Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug $3 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm bei einer Schwingungsperiode von 4,5 sec und bei einem Widerstand von etwa 11 Ohm.

Bei H ist an zwei Fäden ein Metallschirm aufgehängt, den man bei der Beobachtung der Galvanometerausschläge emporheben konnte.

Es wurden sieben Arten von Thermoelementen ausprobiert.

a) Ein Empfänger für Hertzsche Wellen nach W. Arkadiew[1]) (Fig. 3, I), bestehend aus zwei mittels eines Thermokreuzes verbundenen Metallzylindern von der Gesamtlänge 8 mm; das Thermokreuz bestand aus Manganinkonstantandrähten von 0,018 mm Dicke.

b) Desgleichen, nur mit einer Gesammtlänge von 12 mm (Fig. 3, II).

c) Bei den Heizdrähten des Thermokreuzes wurden keine Metallzylinder benutzt (Fig. 3, III), sie wurden in Form von Barthärchen geradlinig gemacht und bildeten selbst einen Empfänger von 5,6 mm Gesamtlänge.

d) Desgleichen, nur wurde parallel dem Thermokreuz in einem Abstande von 0,7 mm eine Metallplatte s von 3×3 cm befestigt (Fig. 3, IV).

e) Desgleichen, nur ohne Barthärchen (Fig. 3, V), einfach ein gerader Draht aus zwei Teilen Eisen- und Konstantandrähten von 0,015 mm Durchmesser und 7 mm Länge, mit fast unsichtbarer Lötstelle in der Mitte, „aperiodisches Thermoelement“.

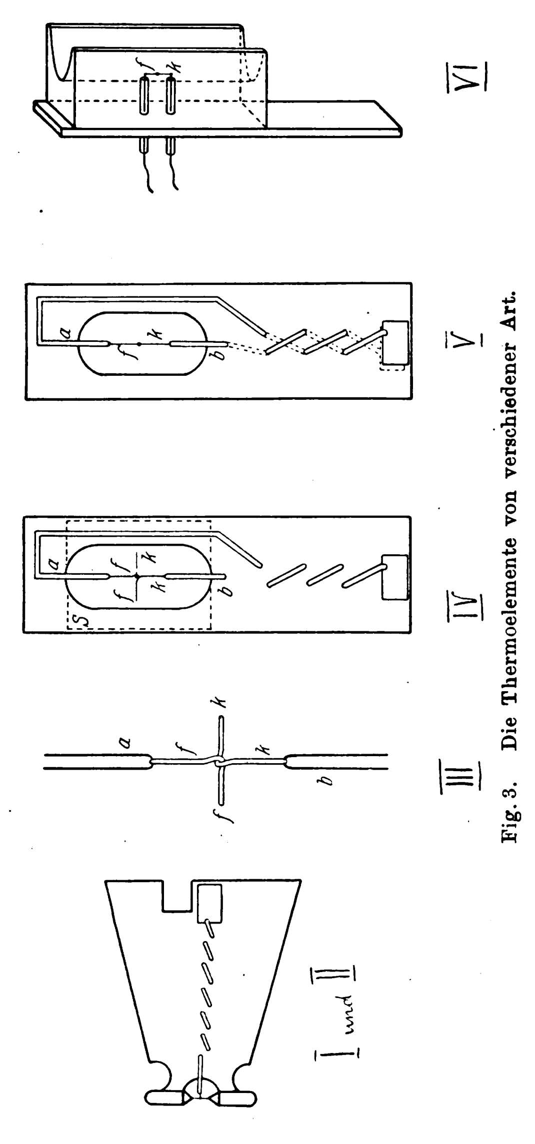


Fig. 3. Die Thermoelemente von verschiedener Art.

f) Desgleichen, von 2,63 mm Länge in der Brennlinie eines zylindrischen parabolischen Spiegels (Fig. 3, VI) mit einer Brennweite von

[1]) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914.

0,25 mm aufgespannt. Der Spiegel wurde aus einem Messingblock von 10 × 4 × 6 mm angefertigt.

g) Eine Rubenssche Thermosäule von 20 Elementen; sie gab keinen Galvanometerausschlag.

Die Feilspäne (Messing oder Aluminium) sind mittels drei Sieben in drei Gattungen geteilt. Die Gattung Nr. 1 bestand im Mittel aus Teilchen von 2,2 mm Länge mit einer Beimischung von feineren Teilchen bis 0,5 mm; Nr. 2 im Mittel 1,4 mm mit starker Beimischung von feineren Teilchen bis 0,04 mm; Nr. 3 mittlere Länge etwa 0,5 mm mit den feinsten Teilchen bis 0,04 mm und noch kleiner. In sämtlichen Sorten der Metallspäne war eine Beimischung des Metallstaubes vorhanden.

Die ausgestrahlte Energie ist bei den grobkörnigen Feilspänen Nr. 1 zweimal größer als bei Nr. 2. Nr. 1 gab aber eine inkonstante Energie, da die Quellenrolle im Vergleich mit den Feilspankörnchen nicht breit genug war. Am bequemsten war es mit Nr. 2 zu arbeiten. Bei diesen Feilspänen und mit dem Thermoelement I erreichten die Ausschläge 35 mm bei einem Skalenabstand von 2 m.

§ 4. Die Messungen. Nach der Inbetriebsetzung der Rührvorrichtung, der Quellenrolle und des Induktoriums wartet man bis die Strahlungsenergie konstant wird, d. h. bis die Galvanometerausschläge beim Öffnen des Thermoelementes sich nur um einige Prozente unterscheiden.

Während die Strahlungsquelle im kontinuierlichen Gang ist, bestimmt man dreimal den Nullpunkt und die Umkehrpunkte des Galvanometers bei jeder Verschiebung des Spiegels S_2. Die Interferenzkurven, die mit dem Thermoelement des Typus I bei der Verschiebung des Spiegels auf 1 bis 2 mm erhalten wurden, zeigten Maxima und Minima immer wieder auf denselben Stellen der Interferometerskale. Die Wellenlänge, ermittelt nach dem Abstand der beiden nächsten Maxima und Minima, beträgt 32 mm. Die Kurven A und B (Fig. 4) wurden mittels des Thermoelementes I (Fig. 3) an verschiedenen Tagen gewonnen. Die Galvanometerausschläge wurden bei den Verschiebungsstufen des Interferometerspiegels von 0,2 mm ausgeführt.

Faßt man die Abstände zwischen zwei benachbarten Maximis oder Minimis, die bei dem Gangunterschiede Null liegen, ins Auge, so kann man die Anwesenheit von Wellen von 2,8, 2,6, 1,8, 1,2 mm und weniger feststellen. Das ständige Vorhandensein dieser Wellenlängen in den Kurven von verschiedenen Tagen überzeugt uns von der Existenz der entsprechenden Wellen in der Strahlung der betreffenden Quelle.



Die Kurve C (Fig. 4) wurde mit demselben Thermoelement I gewonnen, in einem Zwischenraum von 54,1 bis 55,0 mm auf der Skale des Interferometers. Die Galvanometerausschläge wurden dreimal nach jeder Spiegelverschiebung von 25 μ ausgeführt. Aus dem Abstand von zwei benachbarten Maximis oder Minimis kann man eine Wellenlänge von 200 μ bestätigen.

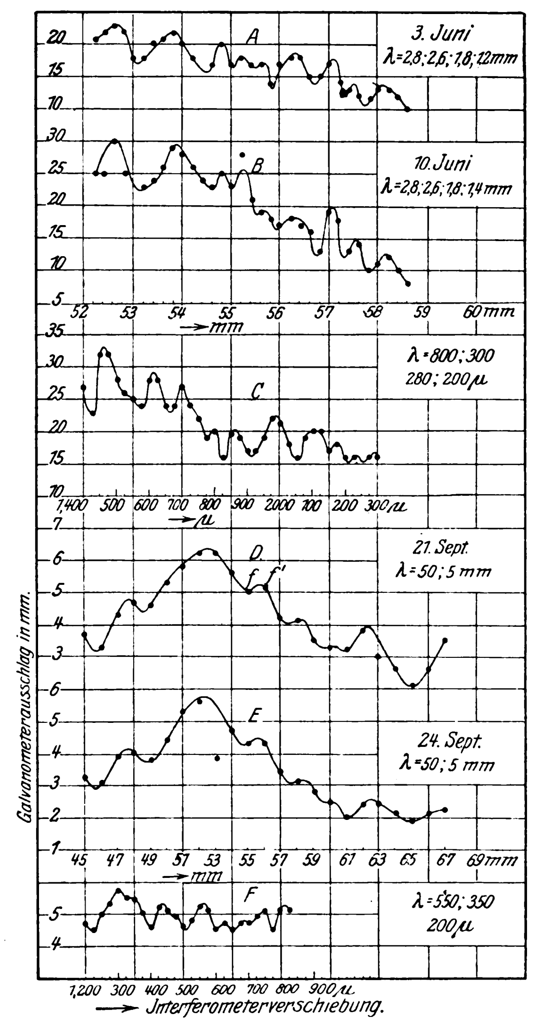


Fig. 4. Die Interferenzkurven A, B und C, aufgenommen mit dem Thermoelement I; D, E und F mit dem Thermoelement II.

Die Kurven D, E und F (Fig. 4) wurden mit dem Thermoelement II gewonnen; bei D und E wurden die Verschiebungsstufen gleich 1 mm, bei der Kurve F 25 μ. Die Kurven D und E, die den Beobachtungen an verschiedenen Tagen entsprechen, zeigen den gleichen Gang. Aus der Lage des Maximums bei 52,5 mm und des Minimums bei 65 mm kann man die Wellenlänge gleich

$$(65 - 52{,}5) \times 2 \times 2 = 50 \text{ mm}$$

berechnen.

Diese Wellenlänge steht in nahem Zusammenhang mit der Länge des Resonators, die gleich 12,5 mm ist. Die auf der Grundkurve aufgelagerten Maxima und Minima entsprechen einer Oberschwingung des Resonators

$$\lambda = (57{,}5 - 55) \times 2 = 5 \text{ mm}.$$

Die Kurve F stellt den Verlauf der Energie im Zwischenraum von 55,2 bis 55,9 mm dar. Sie zeigt die kurzen Hertzschen Wellen von 550, 350 und 200 μ.

Aus dem Verlauf der Kurven A, B, C, D, E und F muß man auf eine vermischte Strahlung schließen. Die Thermoelemente mit den Resonatoren von der Form I und II ergeben Wellen, die den Dimensionen des Resonators entsprechen.

Die Kurven der Fig. 5 sind mit den Thermoelementen von der Form III, IV und VI (Fig. 3) gewonnen. Das aperiodische Thermoelement V war wenig empfindlich.

Die Kurve G ist mit dem Thermoelement III gewonnen, die Verschiebungen des Spiegels wurden gleich 1 mm. Diese Kurve G zeigt in der Nähe des Gangunterschieds Null drei Maxima, von denen das mittlere der längsten Welle entspricht, zwei andere — den kürzeren. Um die Phasen und die Amplituden dieser Komponenten zu ermitteln, wurde die harmonische Analyse [1]) angewandt, welche in erster Annäherung die folgenden Wellenlängen und relative Wellenenergie ermitteln ließ:

Tabelle 1.

Nr. der harmonischen Reihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Wellenlänge in mm	40	20	13,3	10	8	6,7	5,7	5	4,4	4	3,6
Relative Energie in Proz. . .	100	34	53	0,7	0,7	3,5	0,8	0,12	1,8	0,8	1,0

Die Tabelle lehrt, daß die größte Energie den ersten drei Gliedern der Fourierschen Reihe entspricht; das sechste Glied besitzt die relative Energie von 3,5 Proz.

Nimmt man für die Funktion fünf Glieder an

$$f(x) = c_0 + c_1 sn(x + \varphi_1) + c_2 sn(2x + \varphi_2) + c_3 sn(3x + \varphi_3) + c_6 sn(6x + \varphi_6),$$

so erkennt man, daß der Verlauf der entsprechenden Kurve G' (Fig. 5) die Einzelheiten der experimentellen Kurve G nicht ganz genau darstellt. Das heißt, daß die harmonischen Glieder höherer Ordnung auf den Verlauf der Kurven einen Einfluß ausüben.

Die Kurve H (Fig. 5) wurde mit dem Thermoelement IV (Fig. 3) gewonnen, das mit einer Metallplatte S versehen war; diese Platte hatte zum Zweck, die Wirkung der längeren Wellen zu vermindern. Die Analyse dieser Kurve H ergibt die Tabelle:

---

[1]) L. Zipperer, Tafeln zur harmonischen Analyse. Berlin 1922.

Tabelle 2.

Nr. der harmonischen Reihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Wellenlänge in mm	48	24	16	12	9,6	8	6,9	6	5,3	4,8	4,4
Relative Energie in Proz. .	31,5	80	1	100	0,5	2,4	0,7	3,4	0,5	6	0,03

Aus der Tafel folgt, daß die größte Energie einer Wellenlänge von 12 mm entspricht; an der zweiten Stelle befindet sich die Welle von 24 mm und an der dritten von 48 mm. Und weiter kann man die Tendenz der Verstärkung der Energie der kürzeren Wellen beobachten: der Wellenlänge von 4,8 mm entspricht hier eine Energie von 6 Proz. statt 1,8 und 0,12 Proz. für $\lambda = 4,4$ und 5 mm des vorhergehenden Falles.

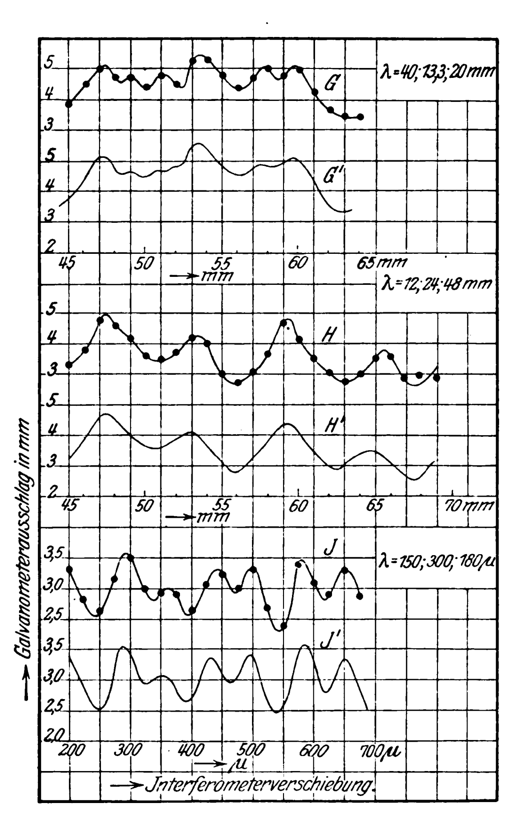


Fig. 5. Die Interferenzkurven, aufgenommen mit den Thermoelementen IV, V und VI.

Die Kurve H' (Fig. 5) stellt die Summe des 4., 2. und 1. Gliedes dar. Sie ist der experimentellen Kurve H sehr ähnlich.

Zur Messung der kürzesten elektromagnetischen Wellen — der ultrahertzschen, wie wir sie nennen wollen — wurde dieses Prinzip des teilweisen Schutzes des Thermoelementes gegen die Wirkung längerer Wellen angewandt. Die Messungen mit dem Thermoelement VI (Fig. 3) ergaben die Kurve J. Aus der Form der Kurve ist hier leicht zu erkennen, daß in diesem Falle nur wenige von den mit dem Thermoelement aufgefangenen kürzeren Wellen eine große Energie besitzen. Die Resultate der Analyse sind in der Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3.

Nr. der harmonischen Reihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Wellenlänge in μ .	900	450	300	225	180	150	128,6	112,5	100	90	81,8
Relative Energie in Proz.	3	5	84	3	25	100	13	0,6	0,2	0,4	1,6

Aus der Tabelle folgt, daß die größte Energie der Wellenlänge $\lambda_6 = 150\,\mu$ entspricht. Den zweiten Platz nimmt eine Wellenlänge von $300\,\mu$ ein, den dritten eine solche von $180\,\mu$, eine noch bedeutendere Energie besitzt die Wellenlänge $\lambda_7 = 128{,}6\,\mu$, und etwa 2 Proz. entsprechen der Wellenlänge von $81{,}8\,\mu$.

Die Kurve J' stellt die Summe der drei angegebenen harmonischen Komponenten, des 6., 3. und 5., dar. Sie stimmt mit der experimentellen Kurve sehr befriedigend überein.

Die Beobachtung von kürzesten Wellen kann ihre Absorption im Wasserdampfe, der in der Luft vorhanden ist, stören; nach Rubens[1]) besitzt der Wasserdampf einige Absorptionsbanden in diesem Gebiet.

Die letztere Kurve J deckt folglich auf, daß die Strahlung der neuen Quelle nicht nur aus den früher angegebenen längeren Wellen besteht, sondern auch aus sehr kurzen elektromagnetischen, die in den Bereich der Rubensschen Wärmewellen eingreifen.

Der komplizierte Gang der Interferenzkurven weist auf die gemischte Strahlung der neuen Strahlungsquelle hin, was infolge der nicht exakten Durchsiebung der Feilspankörnchen und aus mehreren anderen Gründen zu erwarten war. Eine vollkommenere Isolierung der Wellen von bestimmter Länge wird die Aufgabe der nächsten Zeit sein.

In der Fig. 6 ist die Interferenzkurve von ultrahertzschen Wellen mit derjenigen der Rubensschen Wärmewellen[2]) von entsprechender Länge zusammengestellt. Die Kurve C gehört den durch schwarzen Karton filtrierten Wärmewellen von Rubens und v. Baeyer[3]) von der Länge von 343 bis $218\,\mu$ an, die die Quarzquecksilberlampe ausstrahlt. Die Kurve J, die früher in Fig. 5 gezogene Interferenzkurve für ultrahertzsche Wellen, ist mittels des Massenstrahlers gewonnen. Die Abszissen stellen die Interferometerverschiebungen dar, die Ordinaten die relative Energie in Prozenten der Maximalwerte derselben.

---

1) H. Rubens, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss. 1913, S. 513.
2) H. Rubens und v. Baeyer, ebenda 1911, S. 666.
3) H. Rubens und v. Baeyer, ebenda 1911, S. 670, Fig. 4.

Die Kurve J zeigt größere Schwingungen der Energie, was auf die bedeutendere Reinheit der aufgenommenen Strahlung hinweist.

In der Tabelle 4 ist die Durchlässigkeit verschiedener Körper für die gesamte Strahlung der Vibrationsmasse gegeben.

Tabelle 4.

Stoff	Durchlässigkeit in Proz.	Stoff	Durchlässigkeit in Proz.
Papier	100	Glasplatte 2 mm dick . .	75
Trockene Leinwand . . .	100	Gelatinierte Glasplatte .	30
Nasse Leinwand	24	Hartgummi 3 mm. . . .	60
Gummierte Leinwand . .	60	Holz 2 cm	20

§ 5. **Schluß.** Aus dem Dargelegten sehen wir, daß die neue Quelle der kürzesten Hertzschen Wellen ein Beispiel der Massen-

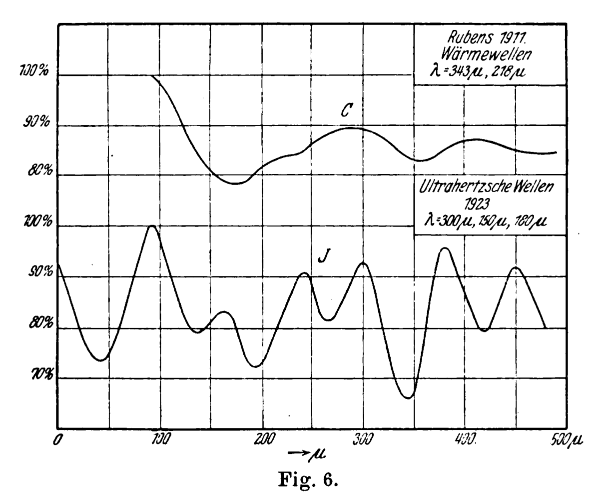


Fig. 6.

Die Interferenzkurven: C für Wärmewellen von Rubens und v. Baeyer, aufgenommen mit der Quarzquecksilberlampe; J für ultrahertzsche Wellen entsprechender Länge, aufgenommen mit dem Massenstrahler.

strahlung darbietet. Sie steht den Quellen der Wärme- und Lichtwellen nahe und verwirklicht den Übergang von der Sendung des individuellen Hertzschen Vibrators zur Strahlung der Gesamtheit von Teilchen eines erhitzten Körpers. Die neue Strahlungsquelle besitzt folgende Vorzüge:

a) Sie strahlt Hertzsche Wellen bis 82 μ Länge aus; ihre Energie ist verhältnismäßig groß; darauf weisen die großen Ausschläge eines schwach empfindlichen Galvanometers hin, das mit einem nicht evakuierten Thermoelement verbunden war.

b) Das Arbeiten mit dieser Quelle kann unaufhörlich viele Stunden lang ohne besondere Sorgfalt fortdauern; nur ist eine allgemeine Aufsicht des Betriebes der Motoren und des Induktoriums nötig.

c) Sie besteht aus Vibratoren von sich nicht verkleinernder Länge, die infolge ihrer großen Anzahl und dank des schnellen Wechsels auf dem Rande der Rolle nicht merklich verbrennen.

d) Es ist während des Arbeitens nicht notwendig, die erregende Funkenstrecke ständig zu regulieren. Auf die Bahn jedes Funkens, der die Vibrationsmasse durchdringt, treffen eine sehr große Anzahl verschiedener metallener Körnerpaare. Diejenigen Paare, die von derartigen Strecken getrennt sind, bei welchen der durchgehende Funke aktiv ist, sind strahlungsfähig.

e) Infolge der großen Strahlungsenergie beim Arbeiten mit dieser Quelle kann man Empfangsapparate von mäßiger Empfindlichkeit anwenden.

Die Tatsache, daß bei den dichteren Ablesungen des Interferometers eine immer feinere Struktur der Interferentionskurven hervortritt, überzeugt uns davon, daß bei noch kleineren Dimensionen der Körnchen der Vibrationsmasse noch die kürzeren Wellen wahrgenommen werden können. Es ist von Wichtigkeit, daß die von dieser Quelle ausgesandten kurzen elektromagnetischen Wellen aus selbständigen elektrischen Schwingungen in entsprechenden kleinen Vibratoren entstehen, dagegen treten in den früheren Arbeiten von Möbius[1]), dem manchmal Beobachtung unbeständiger Wellen bis zu 0,1 mm gelungen ist, und Nichols und Tear[2]) die kleinsten Wellen nur als die auf dem Grundton des großen Vibrators überlagerten kleinen Wellen auf. Das ist ein Grund zu vermuten, daß man das Maximum der Energie in dem Spektrum dieser Strahlungsquelle in den Bereich der kleinen Wellen verschieben und so die Quelle monochromatisieren kann. Vielleicht kann man den Monochromatismus mittels der sorgfältigeren Aussiebung der Körnchen vergrößern, falls die Bildung von schwingenden Kettchen aus Reihen von benachbarten Körnchen beim Funkendurchgang durch die Vibrationsmasse nicht überwiegt. Die weitere Monochromatisierung kann man leicht mittels eines Echelettgitters ausführen, wie das von Milentz[3]) im Jahre 1914 oder von Nichols und Tear[4]) ausgeführt wurde.

---

1) W. Möbius, Ann. d. Phys. **62**, 293, 1920.

2) E. F. Nichols und J. D. Tear, Phys. Rev. (2) **21**, 583, 1923.

3) W. Arkadiew, Über die Herstellung der schwachgedämpften kurzen Hertzschen Wellen. Phys. ZS. **23**, 35, 1922.

4) E. F. Nichols and J. D. Tear, Phys. Rev. (2) **21**, 583, 1923.

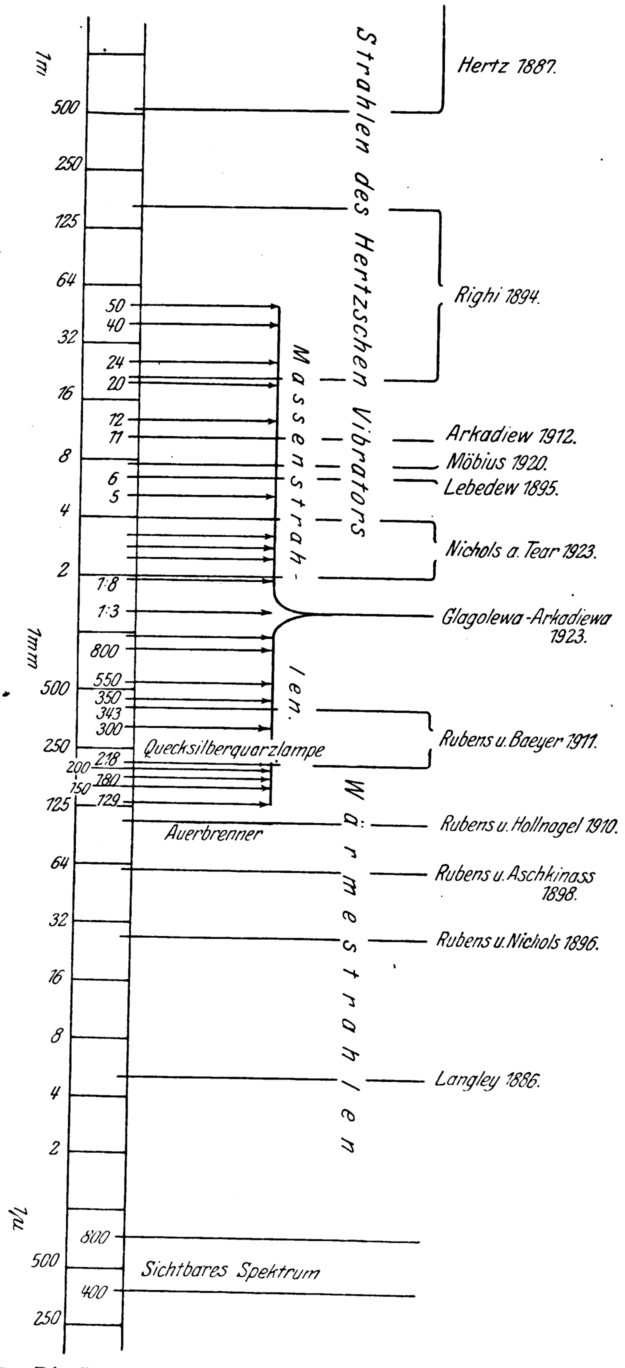


Fig. 7. Die Lage der Strahlung des Massenstrahlers auf der Skale der elektromagnetischen Wellen.

Auf diese Weise gestatten die Resultate dieser Untersuchung die Skale der elektromagnetischen Wellen zu vervollständigen; die vom Massenstrahler erzeugten Wellen dringen einerseits in das Gebiet der kurzen Arbeitswellen von Righi, Arkadiew, Möbius, Lebedew, Nichols und Tear[1]) bis zu 4,2 mm, andererseits in das Gebiet der langen thermischen Arbeitswellen von Rubens und v. Baeyer bis zu 343 μ und noch kürzeren; so erfüllen sie dasjenige Gebiet der Skale, wo elektromagnetische Schwingungen nur mit größter Mühe zu beobachten waren (Fig. 7).

Diese Arbeit wurde in dem Magnetischen Laboratorium von Prof. W. Arkadiew (Physikalisches Institut der Moskauer Universität) begonnen und in der Magnetometrischen Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Prüfungsinstituts beendet.

Die Mittel zu dieser Untersuchung verdanke ich der Unterstützung der Technischen Abteilung des Hauptelektrizitätsamtes des Höheren Volkswirtschaftsrates.

Dezember 1923.

---

[1]) Aus dem Bericht in Revue Générale d. Sciences, Januar 1924, ist ersichtlich, daß in der letzten Zeit Nichols und Tear mit Hilfe ihres äußerst empfindlichen Indikators die Beobachtung von Wellen bis 0,22 mm gelungen ist.



Zur Geschichte des Kompasses[1]) und zu dem Inhalt eines Gefäßes in verschiedenen Abständen vom Erdmittelpunkt[2]).

Von **Eilhard Wiedemann** in Erlangen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 27. März 1924.)

In der ersten Notiz wird aus einem Werk von al Maqrīzī die Beschreibung eines magnetischen Fisches mitgeteilt; er dient zur Bestimmung der Himmelsrichtungen auf dem Meere. Die zweite Notiz enthält eine Angabe von al Charaqī über eine Folgerung aus der Kugelgestalt der Wasseroberfläche auf der Erde.

I. Durch einen Hinweis in dem wertvollen Buch von A. Mez, „Die Renaissance des Islam", bin ich auf eine Stelle im Werk Gegenden (Chiṭaṭ) von Ägypten von al Maqrīzī (1364—1442) aufmerksam geworden, die bei der Besprechung des Ortes Ḥalwān in der Nähe von Kairo eine interessante Angabe[3]) über den Kompaß enthält bzw. über die Verwendung eines magnetischen Fisches aus Eisen zur Bestimmung der Himmelsrichtungen auf dem Meere in finsterer Nacht. Die Stelle lautet[4]):

„Und dieses gehört zu den Geheimnissen in der Natur. Alle metallischen Substanzen, wie Eisen, Kupfer, Silber, Blei, Gold besitzen die Eigenschaft, daß, wenn man aus einem Stück von ihnen ein Gefäß herstellt, das mehr Wasser faßt als seinem Gewicht entspricht, dieses auf der Wasseroberfläche schwimmt; dabei trägt es ein entsprechendes Gewicht, ohne unterzusinken. Wenn die Seefahrer auf dem Indischen Meer von solcher Finsternis (infolge von Wolken) umgeben sind, daß sie keine Sterne erblicken, die ihnen die Bestimmung der Himmelsgegenden gestatten, so nehmen sie ein ausgehöhltes Stück Eisen, das sie stets bei sich haben, und das die Gestalt eines Fisches hat. Dieses haben sie mit größtem Eifer so dünn wie möglich gemacht. In das Maul des Fisches stecken sie ein Stück guten Magnetstein[5]). Den Fisch reiben sie mit dem Magnetstein. Setzt man dann den Fisch auf das Wasser, so dreht er sich und

---

[1]) Vgl. E. Wiedemann, ZS. f. Phys. **13**, 113, 1923.

[2]) Vgl. E. Wiedemann, ebenda S. 59.

[3]) Die Angabe findet sich in der Ausgabe von Būlāq 1270 d. H., **1**, 210; in derjenigen von Kairo 1324, **1**, 337. Eine ziemlich freie Übersetzung findet sich bei A. Bouriant, Description topographique et historique de l'Egypte usf. **1**, 621.

[4]) Vor dieser Stelle ist in allen Texten eine Lücke. Vorher wird das Übersetzen von dem Ostufer des Nils nach dem Westufer besprochen. Vielleicht, daß in den fehlenden Worten darauf hingewiesen wurde, daß ein Teil der Reisenden aus dem Indischen Meer kam. — Wie viele arabische Schriftsteller, so al Bīrūnī, liebt es auch al Maqrīzī, allgemein interessante Bemerkungen in seine Schilderungen einzuflechten.

[5]) Hier ist der Text nicht ganz klar; wahrscheinlich wird der Magnetstein nach dem Reiben nicht wieder in das Maul gelegt, dies diente zunächst wohl nur als Aufbewahrungsort des Magnetsteins.



kehrt dem Südpol das Maul zu, von dem Nordpol wendet er sich aber ab. Dies gehört zu den Geheimnissen der Natur. Kennen die Seefahrer aber die Richtung nach Süden und Norden, so ist ihnen auch diejenige nach Osten und Westen bekannt. Wendet man sich nämlich dem Süden zu, so wendet man sich vom Norden fort, und der Westen liegt auf der rechten, der Osten auf der linken Seite. Sind die vier Himmelsrichtungen bestimmt, so kennt man die Lagen der einzelnen Orte. Daher können die Seefahrer nach der Seite derjenigen Küste ihre Fahrt richten, zu der sie gelangen wollen."

Wir haben hier einen magnetischen Fisch aus Eisen; da das Eisen damals stets Eigenschaften des Stahls hatte, so konnte es permanent magnetisiert werden. Indes geschieht dies hier bei jeder neuen Verwendung von neuem. Daß man sehr wohl wußte, daß man durch bestimmte Art des Streichens Süd- bzw. Nordpole erzeugen konnte, geht aus früheren Mitteilungen von mir hervor. Jedenfalls ist das hier beschriebene Verfahren, die Himmelsrichtungen zu bestimmen, schon weit früher als um 1400 benutzt worden, sonst hätte al Maqrīzī sicher angegeben, daß es sich um etwas Neues handelt.

II. Zu der Anschauung, daß ein Gefäß mit ebenem Rand an einem tiefer gelegenen Ort mehr Wasser enthält als an einem höher gelegenen, habe ich noch folgende Angabe von al Charaqī (gestorben 1138/39) gefunden, die er in seiner Schrift „Das höchste Erreichen (der Erkenntnis) über die Teilung der Sphären" gibt. Sie lautet etwa:

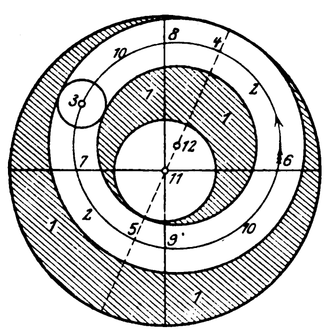
„Wäre die Oberfläche des Wassers (der Meere usf.) eben, so wäre der Teil in der Mitte dem Mittelpunkt der Erde näher als der an den Rändern; es neigen sich (fließen) daher die Ränder nach dem Mittelpunkt zu, damit sie zu diesem dasselbe Verhältnis haben; das Wasser setzt dem aber keinen Widerstand entgegen, da es fließen kann. Dann (nach dem Fließen nach der Mitte der Oberfläche) streben seine Teile in gleicher Weise dem Mittelpunkt der Erde zu; der Abstand der Oberfläche des Wassers vom Mittelpunkt ist an allen Stellen ein und derselbe, und sie selbst ist kreisförmig. Auf Grund dieser Betrachtung sagt man, daß, wenn man einen Becher auf der Erdoberfläche mit Wasser füllt (und dessen Menge bestimmt) und ihn dann auf einem Berg mit Wasser füllt, er in letzterem Fall weniger Wasser faßt als auf der Erdoberfläche. Dieser Unterschied rührt von der kreisförmigen Gestalt der Oberfläche her. Der um den Mittelpunkt der Erde gezogene Kreis, der durch die obere Fläche (Rand) des Bechers geht, ist auf der Erdoberfläche kleiner als der auf der Spitze des Berges. Daher ist der Bogen, dem die Fläche des Bechers entspricht, an der Erdoberfläche größer und stärker ausgebaucht, als auf der Spitze des Berges. Er muß daher mehr Wasser fassen."

Die oben erwähnte Schrift von al Charaqī ist deshalb wichtig, weil sie mit großer Klarheit Anschauungen über den Aufbau der Welt darlegt, die bis in die Zeit Newtons einen großen Einfluß ausgeübt haben. Schon Ptolemäus hat in dem nur arabisch erhaltenen zweiten Buch der Hypotheseis die Ansicht angedeutet, daß die Wandelsterne sich nicht frei auf den Epizyklen bewegen, sondern

daß ihre Bewegungen durch Kugelschalensysteme usf. vermittelt werden, die in besonderer Art ineinander geschachtelt sind. Die Anschauung ist von arabischen Gelehrten, so von Abū Ga'far al Chāzin (gestorben etwa 965) und dann vor allem von Ibn al Haiṯam (965—1039) zu einem einheitlichen System ausgebildet. Die sehr weitschweifige Art des letzteren, die jedem, der sich mit seiner, des Alhazens, Optik beschäftigen muß, so lästig ist, hat al Charaqī genießbar gemacht. Von seiner Schrift hat die Gothaer Handschrift sehr schöne Zeichnungen. Ihnen sind dann die späteren arabischen Gelehrten, im Abendlande Roger Baco usw. gefolgt.

Die philosophische Begründung für dieses Weltbild wurde u. a. darin gefunden, daß bei einem sich frei bewegenden Wandelstern der Äther vor ihm eine Verdichtung und hinter ihm eine Verdünnung erfährt, also ein leerer Raum entsteht, was aber nicht möglich ist[1]). Bei dem neuen Weltbild ist das nicht der Fall.

[1]) Herr Dr. Kohl und ich selbst hoffen an anderer Stelle diese für die Geschichte der Astronomie und Physik so wichtigen Betrachtungen ausführlich veröffentlichen zu können.



Die beigefügte Figur stellt eine im engen Anschluß an den Text des Originals gefertigte Zeichnung der Sphäre der Sonne durch Herrn Dr. Kohl dar. In der Figur bedeutet 1 die konzentrische Sphäre, 2 die exzentrische Sphäre, 3 den Sonnenkörper, 4 das Apogäum, 5 das Perigäum, 6 das Frühlingsäquinoktium, 7 das Herbstäquinoktium, 8 das Sommersolstitium, 9 das Wintersolstitium, 10 die Bahn des Sonnenmittelpunktes, 11 den Weltmittelpunkt, 12 den Mittelpunkt der exzentrischen Sphäre. Die konzentrische Sphäre heißt im Text al Falak al mumaṯṯal, die ähnliche Sphäre, wegen ihrer besonderen Lage zum Tierkreis, auf ihrer Achse liegen nämlich die Tierkreispole. Die Sphären der anderen Planeten sind derjenigen der Sonne ähnlich, jedoch der Kompliziertheit ihrer Bewegungen entsprechend aus einer größeren Anzahl von Teilsphären zusammengesetzt.

Näherungsweise Berechnung der Bahnen und Übergangswahrscheinlichkeiten des Serienelektrons im Natriumatom[1]).

Von **W. Thomas** in Breslau.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1924.)

Auf Grund der Bohrschen Theorie der wasserstoffähnlichen Systeme wird die Dynamik des Serienelektrons in den Alkalien durchgeführt; dabei ist das Feld vom Atomrumpf als Zentralfeld angesetzt worden. Dann werden die Bahnen und Fourierkoeffizienten für die Linien I, II und III der Na-Hauptserie berechnet, wobei für den Potentialverlauf im Natriumatom ein Ansatz von Fues übernommen worden ist. Das Verhältnis der berechneten Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Absolutwert der Übergangswahrscheinlichkeit der Resonanzlinie werden mit den Werten verglichen, die Ladenburg durch Korrespondenzbetrachtungen und Dispersions- und Magnetorotationsmessungen erschlossen hatte, und es wird Übereinstimmung in der Größenordnung gefunden.

Da wir die Quantengesetze des Mehrkörperproblems noch nicht kennen, muß man im Rahmen der bisherigen Theorie eine näherungsweise Behandlung nicht-wasserstoffähnlicher Atome versuchen. Diese Möglichkeit ist nahegelegt durch die Bohrschen Ideen über den Bau der Atome und die Struktur des periodischen Systems der Elemente, die sich auf die Quantentheorie des Wasserstoffs, oder allgemeiner ausgedrückt, auf die Charakterisierung der Elektronenbahnen durch die zwei Quantenzahlen n und k stützen (n = Hauptquantenzahl, k = azimutale Quantenzahl). Und wenn es auch offen gelassen werden muß, ob im allgemeinen Falle n und k dieselbe Bedeutung haben wie beim Wasserstoff, so weist doch die grundsätzliche Ähnlichkeit des Wasserstoffspektrums mit den Spektren der höheren Elemente, die Periodizität vieler Eigenschaften derselben, und damit die eigentümliche Stabilität der Elektronenbahnen darauf hin, daß die Quantenzahlen n und k in ihrer gewohnten Bedeutung — auch trotz der klassischen Mechanik — wesentliche und bleibende Züge der Elektronenbahnen charakterisieren.

Nach Bohr haben wir uns das Natriumatom folgendermaßen zu denken: Das dem Na im periodischen System vorangehende Element, das Edelgas Neon, ist gleichsam seine frühere Bildungsstufe. Es kehrt im Na-Atom wieder, wohl durch die höhere Kernladung räumlich etwas zusammengedrängt, aber die hohe Symmetrie seiner Elektronen-

[1]) Auszug aus der Breslauer Dissertation.



gruppen [1]) bleibt erhalten, und sie bewirkt, daß das neu hinzukommende elfte Elektron sich außerhalb, als 3_1-Bahn, anlagern muß. Demnach würde das Na-Atom einen dem H-Atom verwandten Bau aufweisen: Einem Atomrumpfe von verhältnismäßig kleinen Dimensionen und außerordentlichen Symmetrieeigenschaften gegenüber befindet sich ein Elektron nahezu in einem zentralen Felde (selbst wenn es in den Atomrest eintaucht), und durch seine Sprünge allein kommen die Linien des optischen Na-Spektrums zustande [2]). Die durch die auftretenden Dubletts angezeigte Duplizität der Terme bedeutet, daß die Einstellung zwischen Rumpf und Bahnebene des äußeren Elektrons nicht beliebig ist, daß also der Rumpf nicht genau zentral gebaut ist. Vergleicht man aber die dadurch hervorgerufene Dublettaufspaltung mit der Feinstrukturaufspaltung [3]), die durch die Wasserstoffunähnlichkeit des zentralsymmetrisch gedachten Atomfeldes bedingt ist, so sieht man, daß in erster Näherung das Atomfeld als Zentralfeld aufgefaßt werden darf.

Als erster hat bekanntlich Sommerfeld [4]) diese Gedanken verfolgt; die Ansätze sind am weitesten von Fues [5]) fortgeführt worden, an dessen Arbeiten die vorliegende unmittelbar anschließt.

Indem wir das Feld vom Atomrumpf als Zentralfeld, die Bewegung also als eben ansehen und die Masse des Kernes als unendlich groß betrachten, haben wir in bekannter Weise die Energie in der kanonischen Form:

$$\frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{1}{r^2}\,p_\varphi^2\right) + V = E, \tag{1}$$

wo die potentielle Energie V in folgender Form behandelt werden soll:

$$V = -\frac{e^2}{r}\left(1 + \frac{a_0}{r}\,\Omega\right). \tag{2}$$

---

[1]) 2 1_1-, 4 2_1- und 4 2_2-Elektronen.

[2])

	H. S.:	$(3s)$	—	(mp)	m: 3, 4 ...
1.	N. S.:	$(3p)$	—	(md)	3, 4 ...
2.	N. S.:	$(3p)$	—	(ms)	4, 5 ...
	F. S:	$(3d)$	—	(mf)	4, 5 ...

[3]) Z. B. entsprechen der Feinstruktur der H-Linie $\lambda = 18751$ Å $\left[\nu = \Re\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)\right]$ die Na-Linien:

$4_2 \longrightarrow 3_1$	$\lambda =$	3 302 Å	(H. S.),
$4_3 \longrightarrow 3_2$		5 688	(1. N. S.),
$4_1 \longrightarrow 3_2$		11 404	(2. N. S.),
$4_4 \longrightarrow 3_3$		18 460	(F. S.),
$4_2 \longrightarrow 3_3$		90 480	(Komb. Linie).

Dagegen beträgt die Aufspaltung des D-Dubletts 6 Å.

[4]) Münchener Akad. Ber. 1916.

[5]) ZS. f. Phys. **11**, 364, 1922; **12**, 1, 1923.

$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ ist der Radius der innersten Wasserstoffbahn, $= 0{,}532 . 10^{-8}$ cm. Ω wird für $r = 0$ und $r = \infty$ Null, und zwar für $r = 0$ so, daß $\frac{a_0}{r}\Omega = 10$ ist, weil in unmittelbarer Nähe des Kerns die volle Kernladung $Z = 11$ wirkt. $-\frac{e^2 a_0}{r^2}\Omega$ ist das Zusatzpotential zu dem in großer Entfernung wirkenden Wasserstoffpotential $-\frac{e^2}{r}$ und charakterisiert die Wasserstoffunähnlichkeit des Potentialverlaufes.

Aus (1) folgt nach den kanonischen Gleichungen

$$p_\varphi = \text{const},$$

und zwar nach der Quantentheorie

$$p_\varphi = k . \frac{h}{2\pi}, \tag{3}$$

wo $h = 6{,}55 . 10^{-27}$ erg sec die Plancksche Konstante ist, und:

$$p_r^2 = 2mE + \frac{2me^2}{r} + \frac{2me^2}{r} \cdot \frac{a_0}{r}\Omega - k^2 \frac{h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r^2}. \tag{4}$$

Wir bilden die Wirkungsgröße

$$S = \int p_r dr + \int p_\varphi d\varphi \tag{5}$$

oder

$$S = \int \frac{dr}{r} \sqrt{-k^2 \frac{h^2}{4\pi^2} + 2me^2 r + 2me^2 a_0 \Omega + 2mEr^2} + p_\varphi \cdot \varphi. \tag{6}$$

Für r schreiben wir $r = a_0 R$ und rechnen im folgenden immer mit dem normierten Radiusvektor R. Aus der Wurzel nehmen wir die Größe $2me^2 a_0 = \frac{h^2}{2\pi^2}$ heraus, dann folgt

$$S = \sqrt{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \int \frac{dR}{R} \sqrt{-\frac{k^2}{2} + R - \frac{\mathfrak{W}}{2} R^2 + \Omega} + k \cdot \frac{h}{2\pi}\varphi, \tag{7}$$

wo $\mathfrak{W}$ der normierte Term ist:

$$-E = \mathfrak{W} . \mathfrak{R} h \tag{8}$$

und

$$\mathfrak{R} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} = 3{,}29 . 10^{15} \text{sec}^{-1}$$

die Rydbergsche Konstante.

Nach dem Vorgange von Fues denken wir uns Ω abschnittweise als eine Funktion zweiten Grades von R ausgedrückt, damit die Integrale, in die Ω eingeht, leicht auswertbar bleiben:

$$\Omega = \mathfrak{A}_i + \mathfrak{B}_i R + \mathfrak{C}_i R^2, \tag{9}$$

und man erhält:

$$S = \frac{h}{2\pi}\left[\sqrt{2}\int \frac{dR}{R}\sqrt{(\mathfrak{A} - k^2/2) + (1 + \mathfrak{B})R + (\mathfrak{C} - \mathfrak{W}/2)R^2} + k . \varphi\right]. \tag{10}$$

Nach dem Theorem von Jacobi hat man:

$$\text{I.} \qquad \varphi_0 = \frac{\partial S}{\partial p_\varphi} = \frac{2\pi}{h} \cdot \frac{\partial S}{\partial k} \tag{11}$$

oder

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{k}{\sqrt{2}} \int_{R_0}^{R} \frac{dR}{R\sqrt{(\mathfrak{A} - k^2/2) + (1 + \mathfrak{B})\, R + (\mathfrak{C} - \mathfrak{W}/2)\, R^2}} \cdot \tag{12}$$

$$\text{II.} \quad t - t_0 = \frac{\partial S}{\partial E} = - \frac{1}{\Re h} \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{W}} \tag{13}$$

$$= \frac{1}{\Re} \cdot \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \int_{R_0}^{R} \frac{R\, dR}{\sqrt{(\mathfrak{A} - k^2/2) + (1 + \mathfrak{B}) R + (\mathfrak{C} - \mathfrak{W}/2) R^2}} \cdot \tag{14}$$

Im folgenden werden manchmal die Bezeichnungen benutzt werden:

$$\varphi - \varphi_{\min} = \frac{k}{\sqrt{2}} \int_{R_{\min}}^{R} \frac{dR}{R\sqrt{(R)}} \equiv \Phi \quad \text{und} \quad \frac{k}{\sqrt{2}} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{dR}{R\sqrt{(R)}} \equiv \Phi_m,$$

und ähnlich:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \int_{R_{\min}}^{R} \frac{R\, dR}{\sqrt{(R)}} \equiv T \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{R\, dR}{\sqrt{(R)}} \equiv T_m,$$

wobei durch (R) der Radikand in den Gleichungen (7) bis (14) angedeutet ist.

Die durch (12) gegebene Beziehung zwischen R und φ liefert unmittelbar die Bahnform. (14) gibt die Abhängigkeit des Radiusvektors von der Zeit, und da nach (12) zu jedem Werte von R ein bestimmter Wert des Azimuts gehört, ist auch der zeitliche Verlauf von φ festgestellt. Die Bewegung des Serienelektrons ist damit fixiert.

Wir führen in bekannter Weise als neue kanonische Variable die Delaunay-Schwarzschildschen Elemente ein. Die Momente sind die Periodizitätsmoduln der Wirkungsgröße S, die Phasenintegrale:

$$J_1 = \oint p_r\, dr + \int_0^{2\pi} p_\varphi\, d\varphi \quad \text{und} \quad J_2 = \int_0^{2\pi} p_\varphi\, d\varphi. \tag{15a}$$

Denkt man sich nun S ausgedrückt durch die q_k und J_k, so sind die zu den J_k konjugierten Lagekoordinaten, die „Winkelvariablen“, nach Jacobis Transformationstheorem gegeben durch

$$w_1 = \frac{\partial S}{\partial J_1} \quad \text{und} \quad w_2 = \frac{\partial S}{\partial J_2}, \tag{15b}$$

oder, da von den in S vorkommenden Größen nur E und p_φ von den J_k abhängen:

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \frac{\partial S}{\partial E}\cdot\frac{\partial E}{\partial J_1} = \omega_1(t-t_0), \\ w_2 &= \frac{\partial S}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial J_2} + \frac{\partial S}{\partial p_\varphi}\frac{d p_\varphi}{d J_2} = \omega_2(t-t_0) + \text{const}, \end{aligned}\right\} \tag{15 c}$$

und bei geeigneter Wahl der Konstanten

$$w_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1} w_1. \tag{15 d}$$

Dabei ist Gebrauch gemacht von (11) und (14) und der bekannten Beziehung

$$\omega_k = \frac{\partial E}{\partial J_k}. \tag{16}$$

ω_1 gibt die Zahl der radialen Schwingungen in der Sekunde an, d h. wie oft das Elektron in einer Sekunde das Perihel passiert; ω_2 ist die Zahl der Umläufe des Perihels pro Sekunde.

Da die Energie als Funktion der Phasenintegrale nicht bekannt ist, müssen wir für die Bestimmung der Schwingungszahlen auf die Fundamentalintegrale (12) und (14) zurückgreifen. Gemäß der Definition von ω_1 ist $\tau_1 = \frac{1}{\omega_1}$ die Zeit, in der das Elektron das Bahnstück von $r_{\min}$ über $r_{\max}$ nach $r_{\min}$ zurück durchläuft; daher erhält man nach (14):

$$\tau_1 = \frac{1}{\omega_1} = \frac{1}{\Re}\frac{\sqrt{2}}{8\pi}\oint\frac{R\,dR}{\sqrt{(R)}} = \frac{1}{\Re}\frac{\sqrt{2}}{4\pi}\int_{R_{\min}}^{R_{\max}}\frac{R\,dR}{\sqrt{(R)}} = \frac{1}{\Re}\cdot\frac{1}{2\pi}T_m \tag{17}$$

und

$$\frac{\omega_1}{\Re} = \omega_1^* = \frac{2\pi}{T_m}. \tag{18}$$

Das andere Fundamentalintegral (12) liefert das Verhältnis $\frac{\omega_2}{\omega_1}$. Ist nämlich der Winkel zwischen zwei aufeinander folgenden Perihelien oder Aphelien ψ, so ist $\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\psi}{2\pi}$. $\psi/2$ ist aber $\varphi_{\text{Aphel}} - \varphi_{\text{Perihel}} - \pi = \Phi_m - \pi$. Durch Einsetzen erhält man

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\Phi_m}{\pi} - 1 \tag{19}$$

und daher

$$\omega_2^* = \frac{\omega_2}{\Re} = \frac{\Phi_m - \pi}{\pi}\,\omega_1^* = 2\,\frac{\Phi_m - \pi}{T_m}. \tag{20}$$

Da Ω abschnittweise als Funktion zweiten Grades gegeben ist, steht unter der Wurzel in den beiden Fundamentalintegralen immer

ein Polynom zweiten Grades, d. h. die Bahn des Elektrons wird zusammengesetzt gedacht aus Stücken von Kegelschnitten. Man könnte danach denken, die Abhängigkeit von R und φ von den Winkelvariablen auf die übliche Art, die auf Besselsche Funktionen führt, darzustellen. Doch ist diese Methode unfruchtbar, weil in den verschiedenen Abschnitten auch die Bahnelemente verschieden sind, und man ist auf die tabellarische und graphische Darstellung angewiesen.

Im folgenden werden wir für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten die Größen R, φ und w_2 als Funktion von w_1 brauchen. Nach (15d) ist $w_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1} w_1$. Wenn wir von den Phasenkonstanten absehen, ist $w_1 = \omega_1 . t$, und daher nach (14)

$$w_1 = \frac{\omega_1}{\mathfrak{R}} \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \int\limits_{R_{\min}}^{R} \frac{R\,dR}{\sqrt{(R)}}, \tag{21a}$$

und mit unseren Bezeichnungen

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \int\limits_{R_{\min}}^{R} \frac{R\,dR}{\sqrt{(R)}} = T, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \int\limits_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{R\,dR}{\sqrt{(R)}} = T_m, \quad \omega_1^* = \frac{2\pi}{T_m}:$$

$$w_1 = \frac{1}{2\,T_m} \cdot T. \tag{21b}$$

Tabelliert man das Integral in (21a) oder die Funktion $\frac{T}{2\,T_m}$, so ist R als Funktion von w_1 gewonnen. Andererseits liegt tabelliert vor φ als Funktion von R, und kombiniert man mit der erstgenannten Darstellung, so hat man auch $\varphi = \varphi(w_1)$.

Die vorangehenden Formeln, in die die Funktion Ω eingeht, lassen eine Kontrolle zu, indem wir die empirischen Termwerte benutzen. Es ist

$$\mathfrak{W} = -\frac{E}{\mathfrak{R}\,h} = \frac{1}{n^{*2}} \frac{1}{(n-q)^2} \tag{22}$$

(n^x = effektive Hauptquantenzahl, q = Termdefekt) und:

$$\omega_1^* = \frac{1}{\mathfrak{R}} \frac{\partial E}{\partial J} = -\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial n}\right)_\varkappa = \frac{2}{n^{*3}}\left[1 - \frac{\partial q}{\partial n}\right] \sim \frac{2}{n^{*3}}. \tag{23a}$$

Daß in erster Näherung die Annahme, daß q nur von k abhängt, zutrifft, zeigt die folgende Tabelle, die einige q-Werte aus dem Natriumspektrum wiedergibt, die aus den beobachteten Termen berechnet worden sind.

k \ n	3	4	5	6	∞
1	1,373	1,367	1,352	1,350	1,347
2	0,883	0,867	0,861	0,859	0,853
3	0,0095	0,0102	0,0103	0,0086	0,0107
4	—	∼ 0,003			

Nur der Größenordnung nach schätzen läßt sich ω_2. Wie in (23a) erhält man

$$\omega_2^* = -\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial k}\right)_n = \frac{2}{n^{*3}}\left(-\frac{dq}{dk}\right) = -\,\omega_1^*\,\frac{dq}{dk}. \qquad (23\text{b})$$

Unter der obigen Annahme $q = q(k)$ folgt, daß $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ und damit die Periheldistanz zweier aufeinanderfolgender Bahnschlingen für die Bahnen eines bestimmten Serientyps konstant ist. Trägt man mit k als Abszissen und q als Ordinaten die beobachteten Termdefekte ein (aus Zwischenbahnbetrachtungen läßt sich noch für $k = 1{,}5$, $q \sim 1{,}2$ wahrscheinlich machen), und interpoliert eine q-Kurve, so ist der negative Richtungskoeffizient $= \frac{\omega_2}{\omega_1}$ (Fig. 1).

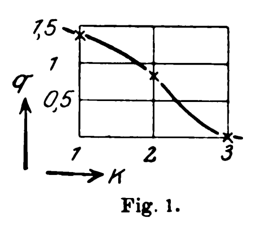


Fig. 1.

Man sieht, daß dies Verhältnis am größten bei den p-Bahnen ist, trotzdem die s-Bahnen viel tiefer in den Rumpf eindringen.

Zu einer Abschätzung der Bahndimensionen gelangt man, wenn man bedenkt, daß an den Librationsgrenzen $R_{\max}$ und $R_{\min}$ der Ausdruck $-\frac{k^2}{2} + R - \frac{\mathfrak{W}}{2} R^2 + \Omega$ (vgl. Gl. 7 bis 14) verschwindet. Man erhält dann analog zu der bekannten Wasserstoffformel:

$$\left.\begin{aligned} R_{\max} &= n^{*2}\left[1 + \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^{*2}} + \frac{2\,\Omega_{R_{\max}}}{n^{*2}}}\right], \\ R_{\min} &= n^{*2}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^{*2}} + \frac{2\,\Omega_{R_{\min}}}{n^{*2}}}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

Dabei bedeuten $\Omega_{R_{\max}}$ und $\Omega_{R_{\min}}$ die Werte, die Ω an den Stellen $R_{\max}$ und $R_{\min}$ annimmt.

Auch der Flächensatz liefert eine Abschätzungsformel für R:

Aus $m r^2 \dot{\varphi} = m a_0^2 R^2 \dot{\varphi} = k \frac{h}{2\pi}$ folgt

$$\frac{1}{R^2} = \frac{2\pi m a_0^2}{h} \cdot \frac{1}{k}\dot{\varphi} = \frac{1}{2\pi \Re}\,\frac{\dot{\varphi}}{2k},$$

was auch für die zeitlichen Mittelwerte gilt. Nun ist

$$\bar{\varphi} = 2\pi(\omega_1 + \omega_2), \tag{25}$$

und es folgt

$$\overline{\frac{1}{R^2}} = \frac{\omega_1^* + \omega_2^*}{2k}. \tag{26}$$

Setzt man (23a, b) ein, so erhält man

$$\overline{\frac{1}{R^2}} = \frac{1}{kn^{*3}}\left(1 - \frac{dq}{dk}\right), \tag{27}$$

und mit (20) schließlich

$$\overline{\frac{1}{R^2}} = \frac{1}{k}\,\frac{\Phi_m}{T_m}. \tag{28}$$

Damit ist gezeigt, daß man — in gewisser Näherung — die Bewegung des Serienelektrons beherrscht, wenn der Potentialverlauf, der in unserer Bezeichnung durch die Funktion Ω bestimmt ist, bekannt ist. Für das Na-Atom hat sie Fues[1]) ermittelt, und damit einen Weg gefunden, aus den spektroskopischen Daten das mittlere Kraftfeld zu erschließen, das das äußere Elektron auf seiner Bahn vorfindet. Doch ist es keine rein empirische Methode, weil die Quantentheorie vorausgesetzt wird, denn mit der benutzten Funktion Ω müssen sich die radialen Phasenintegrale als ganzzahlige Vielfache von h ergeben.

Nach (17) findet man für das radiale Phasenintegral

$$J' = n'h = (n-k)h = \frac{h}{\sqrt{2\pi^2}}\oint\frac{dR}{R}\sqrt{-k^2/2 + R - \frac{\mathfrak{W}}{2}R^2 + \Omega}, \tag{28a}$$

und wenn wir die Größe $-k^2/2 + R - \mathfrak{W}/2\,R^2$, die für jede Bahn charakteristisch ist, mit Π_{nk} bezeichnen:

$$n' = \frac{1}{\sqrt{2\pi^2}}\oint\frac{dR}{R}\sqrt{\Pi_{nk} + \Omega}. \tag{28b}$$

Tragen wir in einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit R als Abszissen Π_{nk} und $(-\Omega)$ auf, so wird dem Integranden in (28b) die Fläche zwischen der Π_{nk}- und $(-\Omega)$-Kurve entsprechen, doch ist die Beziehung nicht einfach. Ist aber — bei einer Kreisbahn — $n' = 0$, so heißt das exakt, die von der Π_{n_1k}- und $(-\Omega)$-Kurve umschlossene Fläche ist Null: die beiden Kurven berühren sich. Und da die Π_{nk}-Parabeln durch die azimutale Quantenzahl und den (normierten) Term gegeben sind, kann man so viel Punkte, durch die $(-\Omega)$ gehen muß, wahrscheinlich machen, als Kreisbahnterme bekannt sind.

Zwischen diesen Punkten muß man nun interpolieren, und indem man mit diesem Ω in (28b), das radiale Phasenintegral, eingeht,

[1]) Fues, l. c.

prüfen, ob das Integral den entsprechenden ganzzahligen Wert n' ergibt. Die Figur 3 zeigt den auf diese Weise von Fues erschlossenen Verlauf der Funktion Ω; ihre analytische Darstellung ist:

R	$\Omega = \mathfrak{A}_i + \mathfrak{B}_i R + \mathfrak{C}_i R^2$
— 0,7	$0{,}15 + 3{,}88\,R - 2{,}0633\,R^2$
0,7 — 1,4	$0{,}636 + 2{,}4914\,R - 1{,}0714\,R^2$
1,4 — 2,0	$1{,}4663 + 1{,}1217\,R - 0{,}5167\,R^2$
2,0 — 4,0	$3{,}922 - 1{,}4145\,R + 0{,}1375\,R^2$
4,0 — 6,0	$2{,}536 - 0{,}75\,R + 0{,}058\,R^2$

Für das allerinnerste Gebiet, für $R = 0$ bis etwa $R = 0{,}02$, muß man ergänzen: $\Omega = 10\,R$; denn in diesem Gebiete wirkt die volle Kern-

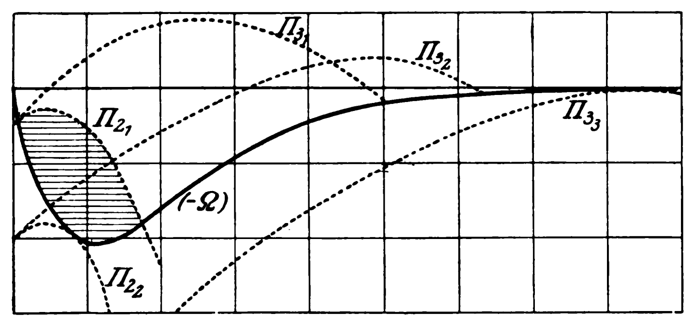


Fig. 2.

Die schraffierte Fläche korrespondiert dem radialen Phasenintegral der 2_1-Bahn. Die beiden Schnittpunkte der Ω-Kurve mit der Π_{2_1}-Parabel liegen an den Stellen $R_{\min}$ und $R_{\max}$, den Librationsgrenzen des Radiusvektors. Für eine Kreisbahn, in diesem Beispiele die 2_2-Bahn, fallen dieselben zusammen, die Kurven Ω und Π_{2_2} berühren sich und die von ihnen eingeschlossene Fläche verschwindet, d. h. das radiale Phasenintegral wird Null.

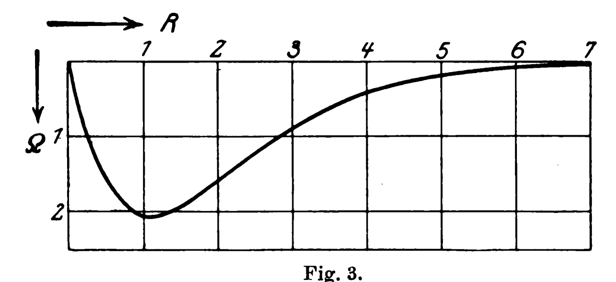


Fig. 3.

ladung $Z = 11$, und da, wie im folgenden gezeigt werden wird, $\Omega = (Z^* - 1)R$ ist, folgt obiger Ausdruck. Für größere R ist dann

der abschirmende Einfluß der 2_1-Elektronen, die ebenfalls in den Heliumrumpf eintauchen, zu berücksichtigen, und wir folgen der empirischen Kurve von Fues. Für die großen Werte von R ergänzen wir:

R	Ω
6 — 9	$1{,}70686 - 0{,}41879\, R + 0{,}02583\, R^2$
9 — 30	$0{,}04402 - 0{,}00163\, R + 0{,}000008\, R^2$
> 30	0

Als Führer dienen dabei die Berührungspunkte der Ω-Kurve mit den Kreisbahn-Π-Parabeln, und die Tatsache, daß Ω mit großem R rasch abfällt.

Folgende Figuren sollen die Bedeutung von Ω erläutern. (2) läßt sich schreiben:

$$V = -\frac{e^2}{a_0}\left(\frac{1}{R} + \frac{\Omega}{R^2}\right). \tag{29a}$$

$-\frac{e^2}{a_0}$ ist das konstante Potential des Wasserstoffgrundzustandes. Mit diesem als Einheit ist $1/R$ das Wasserstoffpotential und Ω/R^2 das die Wasserstoffunähnlichkeit bedingende Zusatzpotential, das von der Elektronenhülle herrührt (Fig. 4).

Fig. 4.

Ω erfährt eine andere Interpretation, wenigstens für Kreisbahnen, wenn man das Potential auffaßt als gewöhnliches Coulombsches, aber die Kernladungszahl Z^* als veränderlich mit R betrachtet. (29 a) schreibt sich dann:

$$\Phi = -Z^*\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{a_0}\cdot\frac{Z^*}{R} = -\frac{e^2}{a_0}\left(\frac{1}{R} + \frac{Z^*-1}{R}\right), \tag{29b}$$

und der Vergleich mit (29 a) ergibt:

$$\Omega = (Z^* - 1)\,R \tag{30a}$$

oder die effektive Kernladung:

$$Z^* = 1 + \frac{\Omega}{R} \tag{30b}$$

(Fig. 5). Auch Ω und damit das normierte Potential $-\Phi^* = \frac{1}{R} + \frac{\Omega}{R^2}$ lassen sich ihrem ungefähren Verlaufe nach aus den empirischen Termwerten ablesen. Für eine Kreisbahn ($n = k$) muß $n' = n - k = \frac{1}{\sqrt{2\pi^2}} \oint \frac{dR}{R} \sqrt{\Pi_{nk} + \Omega_k}$ verschwinden, also ist das für eine Kreisbahn konstante $\Omega_k = -\Pi_{nk} = \frac{k^2}{2} - R_k + \frac{1}{2(k-q)^2} R_k^2$ [vgl. (28)]. Dabei ist mit R_k der Radius der Kreisbahn bezeichnet, die durch die kontinuierlich gedachte Quantenzahl k bestimmt ist; Ω_k ist der zu R_k gehörige Wert; für $\mathfrak{W}$ ist $\frac{1}{(k-q)^2}$ eingesetzt. Aus der Fig. 1 sind die zusammengehörigen Werte von k, q, $\frac{dq}{dk}$ ungefähr zu entnehmen und nach Gleichung (27) ist dann der zugehörige Kreisbahnradius R_k bestimmt:

$$R_k = \sqrt{\frac{k(k-q)^3}{1 - \frac{dq}{dk}}} = (k-q)^2 x, \quad \text{wenn} \quad x^2 = \frac{k}{(k-q)\left(1 - \frac{dq}{dk}\right)};$$

für größere k wird $x = 1$.

$$\Omega_k = \frac{k^2}{2} - R_k + \frac{1}{2(k-q)^2} R_k^2 \tag{30 c}$$

wird dann:

$$\Omega_k = \frac{k^2}{2}\left[1 - 2x\left(\frac{k-q}{k}\right)^2 + x^2\left(\frac{k-q}{k}\right)^2\right]. \tag{30 d}$$

Wenn man k und damit $R = R_k$ einen gewissen Bereich durchlaufen läßt, erhält man nach (30 c) oder (30 d) Ω als Funktion von R.

Für $V_k^* = -\frac{1}{R_k} - \frac{\Omega}{R_k^2}$ ergibt sich in derselben Weise:

$$-V_k^* = \frac{x}{2R_k} + \frac{k^2}{2R_k^2} = \frac{x}{R_k}\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{k^2}{x^2(k-q)^2}\right] \tag{30 e}$$

oder

$$-V_k^* = \frac{1}{2(k-q)^2}\left[1 + \frac{k^2}{x^2(k-q)^2}\right]. \tag{30 f}$$

So sehen wir, wie die Quantentheorie aus den empirischen Spektraltermen die ganze Dynamik des Serienelektrons herauszulesen gestattet.

Durch die Fuessche Darstellung von Ω werden die Kontrollphasenintegrale mit mindestens 3 Proz. Genauigkeit erfüllt. Damit ist längst das Fehlergebiet erreicht, das man erwarten muß, aus Gründen der Gültigkeitsgrenzen der Quantelung und der Mechanik.

Doch wird sich in der Durchrechnung zeigen, daß man von der Genauigkeit der Phasenintegrale nicht ohne weiteres auf die Genauigkeit der übrigen Größen, z. B. der Schwingungszahlen, schließen darf.

Wir gehen nun daran, die Formeln für die Auflösung der gefundenen Bahnen in ihre harmonischen Komponenten aufzustellen. Allgemein gilt

$$x + iy = \sum_{\tau\tau'} a_0 \, C_{\tau\tau'} e^{2\pi i(\tau w_1 + \tau' w_2)};$$

aus der zentralen Symmetrie um den Kern folgt aber $C_{\tau\tau'} = 0$ für $\tau' \neq \pm 1$, und man kann schreiben:

$$x + iy = r\,e^{i\varphi}$$
$$= a_0 R\, e^{i\varphi} = a_0 \sum_{\tau} C_\tau e^{2\pi i(\tau w_1 + w_2)}; \qquad (31)$$

$R e^{i\varphi - 2\pi i w_2}$ läßt sich also in eine einfache Fourierreihe entwickeln, und nach Fouriers Theorem ist:

$$C_\tau = \int_0^1 R\, e^{i\varphi - 2\pi i w_2 - 2\pi i \tau w_1} d w_1 \qquad (32)$$

und wegen $w_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1} w_1$:

$$C_\tau = \int_0^1 R\, e^{i\varphi - 2\pi i \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} + \tau\right) w_1} d w_1. \qquad (33)$$

Die Berechnung dieser Koeffizienten wird wesentlich vereinfacht durch die Bemerkung,

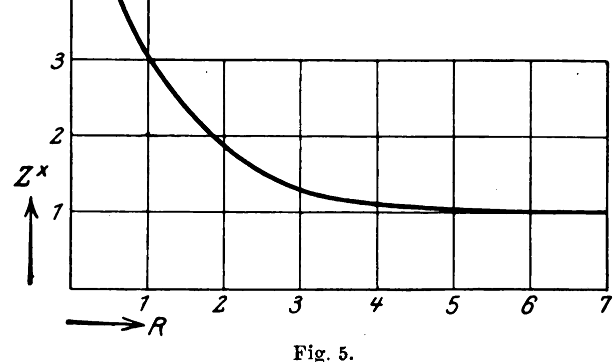


Fig. 5.

daß dieselben reell sind und schon durch eine halbe Hauptperiode $(1/\omega_1)$ bestimmt werden. Das Integral in (33) fordert die Kenntnis

von R und φ als Funktionen von w_1. Wir tragen das zweite Fundamentalintegral (14) in der Form (21a):

$$w_1 = \omega_1^* \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \int_{R_{min}}^{R} \frac{R\,dR}{\sqrt{(R)}}$$

mit w_1 als Abszissen und R als Ordinaten in einem kartesischen Koordinatensystem auf. Der Gang der Variablen w_1 von 0 bis 1 entspricht einem Umlauf des Elektrons vom Perihel bis wieder zum Perihel zurück, und so steigt die Kurve von R_{min} bei $w_1 = 0$ an,

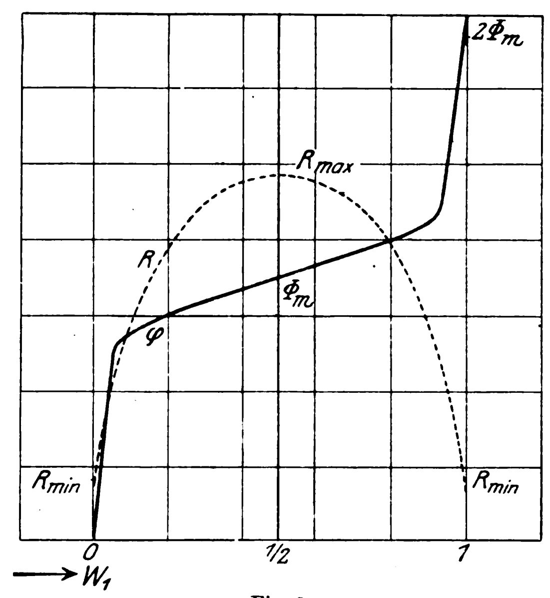


Fig. 6.

um dann wieder auf R_{min} bei $w_1 = 1$ zu sinken. In der Hälfte der Umlaufszeit, also für $w_1 = {}^1/_2$, muß das Maximum R_{max} erreicht sein. Für die Umgebung desselben kann man schreiben:

$$w_1 = \frac{1}{2} \pm \omega_1^* \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \int_{R_{max}}^{R} \frac{R\,dR}{\sqrt{(R)}},$$

und man erkennt, daß das Elektron die gleiche Zeit braucht, um den Weg von einem beliebigen R zum Aphel zurückzulegen, wie um von diesem zu dem Ausgangswerte von R zu gelangen. Für die Kurve heißt das, daß ihr Abfall vom Maximum ($w_1 = {}^1/_2$, $R = R_{max}$) nach

beiden Seiten (zu $R = R_{\min}$ und $w_1 = 0$ bzw. 1) derselbe ist: Sie ist symmetrisch in bezug auf die Gerade $w_1 = 1/2$ (vgl. Fig. 6), oder in Formeln ausgedrückt
$$R_{w_1} = R_{(1-w_1)}. \qquad (33')$$

Eine ähnliche Betrachtung können wir an das andere Fundamentalintegral anschließen, das wir in der Form
$$\varphi = \Phi_m \pm \frac{k}{\sqrt{2}} \int_{R_{\max}}^{R} \frac{dR}{R\sqrt{(R)}}$$
schreiben; Φ_m ist wie in (18) $= \varphi_{\text{Aphel}} - \varphi_{\text{Perihel}}$. Daraus ersieht man, daß das Elektron auf den Wegen $R(w_1) \longrightarrow R_{\max}(w_1 = 1/2)$ und $R_{max}(w_1 = 1/2) \longrightarrow R(1-w_1)$ dasselbe Azimut durchläuft, und man schließt auf folgenden Verlauf von φ als Funktion von R (bzw. w_1): φ ist Null für $R = R_{\min}(w_1 = 0)$ und steigt auf zu $\varphi = \Phi_m$ für $R = R_{\max}(w_1 = 1/2)$, und dieselbe Kurve wiederholt sich in dem Gebiet von $R_{\max}$ bis $R_{\min}(w_1 : 1/2 \longrightarrow 1)$, nur daß der Kurvenast nach oben gedreht ist, so daß φ für $R = R_{\min}(w_1 = 1) = 2\Phi_m$ ist. In Formeln:
$$\varphi_{w_1} + \varphi_{(1-w_1)} = 2\Phi_m. \qquad (33'')$$

Diese beiden Symmetrieeigenschaften von R und φ als Funktion von w_1 sind es, die das Integral (33):
$$C_\tau = \int_0^1 R e^{i\varphi - 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) w_1} dw_1$$
zu reduzieren gestatten. Schreibt man
$$C_\tau = \int_0^{1/2} R e^{i\varphi - 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) w_1} dw_1 - \int_1^{1/2} R e^{i\varphi - 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) w_1} dw_1$$
und substituiert in dem zweiten Integral $w_1 = 1 - v$, integriert also von $w_1 = 1$ auf die Symmetrieachse $w_1 = 1/2$ zu und führt ein: $\varphi = 2\Phi_m - \psi$, so erhält man:
$$C_\tau = \int_0^{1/2} R e^{i\varphi - 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) w_1} dw_1 + \int_0^{1/2} R e^{2i\Phi_m - i\psi - 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) + 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) v} dv$$
$$= \int_0^{1/2} R e^{\cdots} + e^{2i\Phi_m - 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)} \int_0^{1/2} R e^{-i\psi + 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) v} dv.$$

$2\Phi_m - 2\pi\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$ ist nach (18) $= (1-\tau)\,2\pi$, der konstante Faktor wird damit $\cos(\tau - 1)\,2\pi = +1$. Also ist:
$$C_\tau = \int_0^{1/2} R e^{i\varphi - 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) w_1} dw_1 + \int_0^{1/2} R e^{-\left[i\psi - 2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) v\right]} dv.$$

w_1 und v laufen von 0 bis $^1/_2$, φ und ψ von 0 bis Φ_m; die beiden Größenpaare haben denselben Verlauf, und da es auf die Bezeichnung der Variablen nicht ankommt, setzen wir $\psi = \varphi_1$ und $v = w_1$; außerdem ist nach (33') $R_v = R_{w_1}$, und wir erhalten endgültig:

$$C_\tau = \int_0^{1/2} R\left[e^{i\left[\varphi - 2\pi\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)w_1\right]} + e^{-i\left[\varphi - 2\pi\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\right]w_1}\right] d\,w_1$$

$$= 2\int_0^{1/2} R\cos\left[\varphi - 2\pi\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)w_1\right] d\,w_1. \tag{34}$$

Die Koeffizienten der Fourierzerlegung einer Zentralbewegung sind also reell.

Das Integral (34) kann mit Hilfe der Tabellen von R und φ als Funktion von w_1 ausgewertet werden.

Nach Bohrs[1]) bekannter Schlußweise sind die C_τ ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeiten und Intensitäten der Linien.

Die quantentheoretisch ausgestrahlte Energie ist:

$$W = a \cdot N \cdot h\nu \tag{34 a}$$

(a = Wahrscheinlichkeit des Überganges; N = Anzahl der Atome im Anfangszustand; ν = Schwingungszahl der ausgestrahlten Linie); klassisch aber ist:

$$W = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}(\ddot{x}^2 + \ddot{y}^2)\,N. \tag{34 b}$$

Und da $x + iy = a_0 \sum C_\tau e^{2\pi i(\tau\omega_1 + \omega_2)t}$, so ist die Ausstrahlung der harmonischen Schwingung, die dem Quantensprung $\Delta n = \tau$ entspricht:

$$W_\tau = \frac{32\,\pi^4 e^2 a_0^2}{3\,c^3}(\tau\,\omega_1 + \omega_2)^4\, C_\tau^2\, N. \tag{34 c}$$

Für sehr große Quantenzahlen wird man korrespondenzmäßig (34 a) und (34 c) gleichsetzen, und für kleinere Quantenzahlen erwartet man:

$$a_\tau = \frac{32\,\pi^4 e^2 a_0^2}{3\,c^3 h}\cdot\overline{\frac{1}{\nu}(\tau\,\omega_1 + \omega_2)^4\, C_\tau^2}, \tag{35}$$

wo der Strich eine geeignete Mittelung zwischen Anfangs- und Endbahn bedeutet.

Ungeklärt ist die Art der Mittelung: Soll man z. B. a_τ in der Form für kleine Quantenzahlen ansetzen, in der es in (35) erscheint? Im Gebiete hoher Quantenzahlen ist $\nu = \tau\,\omega_1 + \omega_2$, und es wäre

[1]) Kopenhagener Akad. 1918.

ebenso gerechtfertigt, a allgemein in einer der folgenden Formen anzunehmen:

$$a_\tau = \frac{32\,\pi^4 e^2 a_0{}^2}{3\,c^3 h} \cdot \overline{\frac{1}{\nu}\,\omega_\tau^4\, C_\tau^2} \qquad (35\text{ a})$$

oder

$$= \frac{32\,\pi^4 e^2 a_0{}^2}{3\,c^3 h}\,\overline{\omega_\tau^3\, C_\tau^2} \qquad (35\text{ b})$$

oder

$$= \frac{32\,\pi^4 e^2 a_0{}^2}{3\,c^3 h}\,\nu\,\overline{\omega_\tau^2\, C_\tau^2} \qquad (35\text{ c})$$

oder

$$= \frac{32\,\pi^4 e^2 a_0{}^2}{3\,c^3 h}\,\nu^2\,\overline{\omega_\tau\, C_\tau^2} \qquad (35\text{ d})$$

oder

$$= \frac{32\,\pi^4 e^2 a_0{}^2}{3\,c^3 h} \cdot \nu^3\,\overline{C_\tau^2}. \qquad (35\text{ e})$$

Und weiter: In welcher Weise soll man zwischen den Größen der Anfangs- und Endbahn mitteln? Wir wollen uns wegen der Weitläufigkeit der Zwischenbahnrechnungen [1]) auf das arithmetische Mittel beschränken, so daß man für die Wahrscheinlichkeiten (abgesehen von dem universellen Faktor) folgende Formen hätte:

$$\left.\begin{aligned} a_\tau &= \frac{1}{\nu}\,\frac{C_\tau'^2\,\omega_\tau'^4 + C_\tau''^2\,\omega_\tau''^4}{2} \\ \text{oder}\quad &= \frac{C_\tau'^2\,\omega_\tau'^3 + C_\tau''^2\,\omega_\tau''^3}{2} \\ \text{oder}\quad &= \frac{\nu}{2}\,(C_\tau'^2\omega_\tau'^2 + C_\tau''^2\omega_\tau''^2) \\ \text{oder}\quad &= \frac{\nu^2}{2}\,(C_\tau'^2\,\omega_\tau' + C_\tau''^2\omega_\tau'') \\ \text{oder}\quad &= \frac{\nu^3}{2}\,(C_\tau'^2 + C_\tau''^2). \end{aligned}\right\} \qquad (35\text{ f})$$

Zweifelhaft ist auch, ob und wie man die statistischen Gewichte g von der Anfangs- und Endbahn einzuführen hat, und wir wollen nur den einfachen Fall in Betracht ziehen, daß die a_τ proportional einer der folgenden Größen sind:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\nu}\left[C_\tau'^2\,\omega_\tau'^4 + \frac{g''}{g'}\,C_\tau''^2\,\omega_\tau''^2\right], \qquad \left[C_\tau'^2\,\omega_\tau'^3 + \frac{g''}{g'}\,C_\tau''^2\,\omega_\tau''^3\right], \\ &\nu\left[C_\tau'^2\,\omega_\tau'^2 + \frac{g''}{g'}\,C_\tau''^2\,\omega_\tau''^2\right], \quad \nu^2\left[C_\tau'^2\,\omega_\tau' + \frac{g''}{g'}\,C_\tau''^2\,\omega_\tau''\right], \\ &\qquad\qquad \nu^3\left[C_\tau'^2 + \frac{g''}{g'}\,C_\tau''^2\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (35\text{ g})$$

[1]) Vgl. Kramers, Int. of spectral lines 1919.

Es sei auf eine Möglichkeit, die Mittelung bestimmter zu gestalten, wenigstens hingewiesen. Wenn wir etwa meinen, daß die klassische Theorie zunächst nur in ihrer Deutung der Entstehung der Strahlung irrt (nämlich nicht eine Bahn mit der Schwingungszahl ν, sondern Sprung und Emission nach der Frequenzbedingung), so kann man der Klassik noch ein Stück weiter folgen und das Korrespondenzprinzip schärfer fassen. Wir fordern: Die Zwischenbahn, die scheinbare Bahn, deren Koeffizienten ausschlaggebend sind für die Intensitäten und Übergangswahrscheinlichkeiten, sei dadurch ausgezeichnet, daß ihre korrespondierende mechanische Schwingungszahl $\omega_\tau = \tau\omega_1 + \omega_2$ gleich der optischen ν sei.

Die auf die Zwischenbahn bezüglichen Werte werden im folgenden durch Überstreichen bezeichnet, z. B.

$$\overline{x} + i\overline{y} = a_0 \sum e^{2\pi i (\tau\overline{\omega}_1 + \overline{\omega}_2) t}. \tag{36 a}$$

Das erste Bestimmungsstück der Zwischenbahn wird geliefert durch die Forderung: $\tau\overline{\omega}_1 + \overline{\omega}_2 = \nu$, wo $\tau = \Delta n$ ist. Für das zweite Bestimmungsstück scheint eine solch klare Analogie zu fehlen, und wir setzen darum in Anlehnung an die Zwischenbahnformeln von Kramers[1]) an:

$$\overline{n} = n'' + \lambda_0 (n' - n'') \quad \text{und} \quad \overline{k} = k'' + \lambda_0 (k' - k''), \tag{36 b}$$

wo λ_0 ein Parameter mit einem Wert zwischen 0 und 1 ist, so daß stets

$$\frac{n''}{k''} < \frac{\overline{n}}{\overline{k}} < \frac{n'}{k'}$$

ist. Aus (36 b) ergibt sich als zweites Bestimmungsstück der Zwischenbahn folgende Beziehung zwischen den Quantenzahlen $\overline{n}$ und $\overline{k}$ derselben:

$$\lambda_0 = \frac{\overline{n} - n''}{n' - n''} = \frac{\overline{k} - k''}{k' - k''} \quad \text{oder:} \quad \frac{\overline{n} - n''}{\overline{k} - k''} = \frac{n' - n''}{k' - k''} = \frac{\Delta n}{\Delta k} = (\pm)\,\tau. \tag{36 c}$$

Wir gehen zur Bestimmung von $\overline{n}$ und $\overline{k}$: Der zur Zwischenbahn gehörige normierte Term ist

$$\overline{\mathfrak{W}} = \frac{1}{\overline{n}^{*2}} = \frac{1}{(\overline{n} - \overline{q})^2}; \tag{37 a}$$

die Schwingungszahlen sind analog den Gleichungen (23 a, b) gegeben durch

$${}^{*}_{1} = \frac{\overline{\omega}_1}{\mathfrak{R}} = \frac{2}{\overline{n}^{*3}}, \quad \overline{\omega}_2^* = -\frac{2}{\overline{n}^{*3}} \left(\frac{dq}{dk}\right)_{\overline{k}}. \tag{37 b}$$

Durch Einsetzen in $\nu^* = \frac{\nu}{\mathfrak{R}} = \tau\overline{\omega}_1^* + \overline{\omega}_2^*$ folgt:

$$\nu^* = \frac{2}{\overline{n}^{*3}} \left[\tau - \frac{d\overline{q}}{dk}\right] \tag{38}$$

oder

$$\overline{n}^* = \sqrt[3]{\frac{2}{\nu^*}\left[\tau - \frac{d\overline{q}}{dk}\right]}$$

und schließlich:

$$\overline{n} = \overline{q} + \sqrt[3]{\frac{2}{\nu^*}\left[\tau - \frac{d\overline{q}}{dk}\right]}. \tag{39}$$

---

[1]) Kopenhagener Akad. 1919.

Durch (39) im Verein mit (36 c) sind die beiden Bestimmungsstücke der Zwischenbahn definiert:

$$\overset{}{\bar{n}} = \bar{q} + \underbrace{\sqrt[3]{\frac{2}{\nu^*}\left[\tau - \frac{d\bar{q}}{dk}\right]}}_{\text{(a)}} = \underbrace{n'' + \frac{\Delta n}{\Delta k}\,[\bar{k} - k'']}_{\text{(b)}}. \qquad (39\,\text{a, b})$$

Die beiden letzten Glieder dieser fortlaufenden Gleichung bilden eine Gleichung für $\bar{k}$; $\bar{q}$ und $\frac{d\bar{q}}{dk}$ kann man entweder berechnen, wenn das Kraftfeld gegeben ist, oder mit Hilfe der Fig. 1 schätzen.

Der Gedanke dieser Mittelung ist: Die klassische Theorie täuscht sich über den Vorgang der Ausstrahlung, aber sie gibt die quantitativen Verhältnisse gleichsam als unbewußte Statistik richtig wieder. Der Sprung wird ersetzt durch eine Zwischenbahn, und die Quantengesetze wirken so, als ob das Elektron während des Ausstrahlungsprozesses in dieser Zwischenbahn liefe, deren Quantenzahlen gegeben sind durch $\bar{n} = n'' + \lambda_0 (n' - n'')$ und $\bar{k} = k'' + \lambda_0 (k' - k'')$, und wobei es wesentlich ist, daß λ_0 so bestimmt wird, daß $\tau \bar{\omega}_1 + \bar{\omega}_2 = \nu$ ist. Damit wäre formal gedeutet, daß bei der anomalen Dispersion die kritische Stelle bei ν liegt.

Da unsere Annahme, daß das vom Atomrumpf verursachte Feld ein Zentralfeld ist, nur eine Näherung ist, muß man sich der bisher betrachteten ebenen Bewegung des Serienelektrons eine Präzession seiner Bahnebene um die Impulsachse des Gesamtatoms überlagert denken [1]). Sogar in qualitativer Hinsicht ist unsere Methode nicht ausreichend, wenn der feinere inneratomare Wechselwirkungsmechanismus in Frage kommt. So sind die Triplettgruppen, die beim anomalen Zeemaneffekt statt des klassischen Lorentztripletts erscheinen, ein Zeugnis der spezifischen Atomdynamik. Von geringerem Einfluß auf den Atommechanismus scheint ein äußeres elektrisches Feld zu sein. Man entnimmt sofort der Fourierdarstellung, daß der Mittelwert der elektrischen Zusatzenergie eFz (F = Feldstärke), also die Störungsenergie erster Ordnung verschwindet, und daß darum der vom Wasserstoff her bekannte Starkeffekt nicht auftritt. Nach der Störungstheorie wäre eine Aufspaltung proportional F^2 zu erwarten [2]).

Eine Prüfung der vorangegangenen Entwicklungen ist möglich, indem man die korrespondenzmäßig berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten mit den aus der Absorption und Dispersion erschlossenen vergleicht. Durch Vergleich der Energie, die von räumlichen Oszillatoren und Bohrschen Atomen im Strahlungsgleichgewicht im Hohlraum ausgestrahlt und absorbiert wird, gelangte Ladenburg zu der

---

[1]) Über den Zusammenhang der Koeffizienten der neuen Fourierentwicklung mit unseren C_τ siehe z. B. Sommerfeld und Heisenberg, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

[2]) Eine eingehendere Diskussion wird im Anschluß an die Messungen Ladenburgs in einer folgenden Mitteilung gegeben werden.



folgenden quantentheoretischen Deutung der Zahl der Dispersionselektronen [1]):

$$\mathfrak{N} = N_i \frac{g_k}{g_i} a_{ki} \cdot \frac{\tau}{3} \tag{40}$$

(a_{ki} = Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges $k \rightarrow i$; g_k, g_i = statistische Gewichte vom Anfangs- und Endzustand; N_i = Zahl der Atome im Endzustand i; $\mathfrak{N}$ = Zahl der Dispersionselektronen = räumliche Ersatzoszillatoren in der Volumeneinheit; $\tau = \frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^2 e^2 \nu^2}$ = Abklingungszeit eines räumlichen Oszillatoren von der Schwingungszahl ν).

Für die Hauptserie des Na bedeutet g_k das Gewicht der Bahnen 3_2, $4_2 \ldots$, g_i das der 3_1-Bahn. Nach der Zeemanaufspaltung beurteilt ist $g_i = 2$ und, wenn man die magnetischen Aufspaltungsniveaus beider Dublettkomponenten zusammenzählt, $g_k = 4 + 2 = 6$ für alle Linien. Mit

$$\frac{g_k}{g_i} = 3 \tag{41}$$

kann man (40) für die H. S. des Na schreiben:

$$\mathfrak{N} = \text{const} \cdot \frac{a_{ki}}{\nu^2}. \tag{40a}$$

Für die Linien I (5870 Å), II (3303 Å), III (2853 Å) fand Bevan:

$$\mathfrak{N}_{I} : \mathfrak{N}_{II} : \mathfrak{N}_{III} = \frac{a_{I}}{\nu_{I}^2} : \frac{a_{II}}{\nu_{II}^2} : \frac{a_{III}}{\nu_{III}^2} = 1 : \frac{1}{81} : \frac{1}{480}, \tag{42}$$

woraus folgt:

$$a_{I} : a_{II} : a_{III} = 1 : \frac{1}{26} : \frac{1}{110}. \tag{42a}$$

Für die Resonanzlinie (D-Dublett) ist nach Ladenburg und Minkowski $\mathfrak{N}_{D_1} + \mathfrak{N}_{D_2} = \mathfrak{N}_{I}$ nahezu gleich der Anzahl aller vorhandenen Atome oder, was unter den Versuchsbedingungen das gleiche war: $\mathfrak{N}_{I} = N_i$.

Mit (41) erhält man dann aus (40) die Ladenburgsche Beziehung:

$$a_{3_2 \rightarrow 3_1} = a_{I} = \frac{1}{\tau_{I}}. \tag{43}$$

Nun ist $a_{I} = \frac{32\,\pi^4 e^2 a_0^2}{3\,c^3 h} \{C_0^2 \omega_0^3\}$, wo $\{C_0^2 \omega_0^3\}$ eine der Mittelungsformen (35) andeutet. Durch Einführung der universellen Konstanten und der normierten Schwingungszahlen $\omega^* = \frac{\omega}{\mathfrak{R}}$ und $\nu^* = \frac{\nu}{\mathfrak{R}}$ wird (43):

$$\frac{1}{\nu^{*2}} \{C_0^2 \omega_0^{*3}\} = 2. \tag{43a}$$

(42a) und (43a) gilt es zu prüfen.

---

[1]) Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921. Ladenburg u. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921. Ladenburg u. Reiche, Naturw., Bohrheft 1923.

Nach dieser Übersicht über die Dynamik eines Elektrons in einem Zentralfelde, wie sie in den Alkaliatomen annähernd verwirklicht wird, gehen wir zur speziellen Berechnung einiger Größen des Natriumatoms über und skizzieren zunächst die Rechnungen, die zur Aufstellung der Tabellen nötig sind.

Benutzt man für das erste Fundamentalintegral:

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{k}{\sqrt{2}} \int \frac{dR}{R\sqrt{(\mathfrak{A} - k^2/2) + (1 + \mathfrak{B})\,\mathfrak{B} + (\mathfrak{C} - \mathfrak{W}/2)R^2}},$$

die Abkürzungen:

$$\mathfrak{C} - \mathfrak{W}/2 = a \quad \text{oder} \quad \mathfrak{C} - \mathfrak{W}/2 = \alpha,$$
$$\frac{1+\mathfrak{B}}{2} = b \quad \text{„} \quad \frac{1+\mathfrak{B}}{2} = \beta,$$
$$\mathfrak{A} - k^2/2 = c \quad \text{„} \quad k^2/2 - \mathfrak{A} = \gamma,$$

je nachdem $\mathfrak{A} - k^2/2 \gtrless 0$ ist, so daß c und γ stets positiv sind, so erhält man:

$$\varphi - \varphi_0 \equiv \Phi' = \begin{cases} -\dfrac{kM}{\sqrt{2c}} \log\left\{b + \dfrac{c}{R} + \sqrt{c}\sqrt{a + \dfrac{2b}{R} + \dfrac{c}{R^2}}\right\} \\ \dfrac{k}{\sqrt{2\gamma}} \arcsin\left[\dfrac{\beta - \gamma/R}{\sqrt{\beta^2 + \alpha\gamma}}\right]; \; M = \log \text{nat}\, 10 = 2{,}30259. \end{cases}$$

Für das zweite Fundamentalintegral:

$$t - t_0 = \frac{1}{\mathfrak{R}} \frac{\sqrt{2}}{8\pi} \int \frac{R\,dR}{\sqrt{(\mathfrak{A} - k^2/2) + (1 + \mathfrak{B})\,R + (\mathfrak{C} - \mathfrak{W}/2)\,R^2}},$$

berechnen wir die Größe

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \frac{R\,dR}{\sqrt{(R)}},$$

so daß $\dfrac{1}{4\pi\mathfrak{R}}(T_{R''} - T_{R'})$ die Zeit ist, in der das Elektron von R' nach R'' gelangt. Mit den Bezeichnungen:

$$\mathfrak{A} - k^2/2 = a', \quad \frac{1+\mathfrak{B}}{2} = b', \quad \mathfrak{C} - \mathfrak{W}/2 = c',$$

$$\mathfrak{A} - k^2/2 = \alpha', \quad \frac{1+\mathfrak{B}}{2} = \beta', \quad \mathfrak{W}/2 - \mathfrak{C} = \gamma' \quad (c' \text{ und } \gamma' > 0)$$

wird:

$$T = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2c'}}\sqrt{a' + 2b'R + c'R^2} - \dfrac{b'M}{\sqrt{2c'^3}} \log\{b' + c'R + \sqrt{c'}\sqrt{a' + 2b'R + c'R^2}\} \\ -\dfrac{1}{\sqrt{2\gamma'}}\sqrt{\alpha' + 2\beta'R - \gamma'R^2} + \dfrac{\beta'}{\sqrt{2\gamma'^3}} \arcsin\left[\dfrac{\gamma'R - \beta'}{\sqrt{\beta'^2 + \alpha'\gamma'}}\right]. \end{cases}$$

Die Integrale Φ und T sind nur in dem Bereiche von R sinnvoll, für welchen das zugehörige $\Omega = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}R + \mathfrak{C}R^2$ definiert ist.

Wenn man in einem solchen Abschnitt einzelne Werte von Φ bzw. T berechnet, so erhält man in demselben den Gang des Azimuts als Funktion von R bzw. den zeitlichen Verlauf des Radiusvektors; und indem man die Differenzen $\Delta\Phi$ und ΔT zusammenstellt für alle Abschnitte, in denen die Bahn verläuft, bekommt man den vollständigen Verlauf von φ in seiner Abhängigkeit von R und den zeitlichen Verlauf von R während der ganzen Periode. Die Summen $\Delta\Phi$ und ΔT, von $R_{\min}$ bis $R_{\max}$ erstreckt, also $\varphi_{\max} - \varphi_{\min}$ und $T_{\max} - T_{\min}$, sind die Größen Φ_m und T_m. Durch sie sind nach (18) und (20) die Schwingungszahlen bestimmt:

$$\frac{\omega_1}{\Re} = \frac{2\pi}{T_m}, \quad \frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\Phi_m - \pi}{\pi}.$$

$R_{\min}$ und $R_{\max}$, die Librationsgrenzen der Bahn, sind dadurch ausgezeichnet, daß für ihre Werte in den Ausdrücken für Φ und T die Radikanden verschwinden und die arc sin den Extremwert $|\pi/2|$ erreichen.

Die Größe $\dfrac{T_R - T_{R_{\min}}}{2\,T_m} = \dfrac{T}{2\,T_m}$ ist definitionsgemäß die Winkelvariable w_1 [vgl. (21)]. Tabelliert man diese Funktion, so kennt man w_1 als Funktion von R und umgekehrt R als Funktion von w_1. Durch Kombination mit der Tabelle $\varphi = \varphi(R)$ erhält man auch $\varphi = \varphi(w_1)$. Auf Grund dieser Tabellen kann man auch die Fourierkoeffizienten

$$C_\tau = \int_0^{1/2} R \cos\left[\varphi - 2\pi\left(\frac{\omega_2}{\omega_1} + \tau\right) w_1\right] d w_1$$

auswerten. Trägt man mit w_1 als Abszissen die zugehörigen Werte des Integranden als Ordinaten auf, so ist C_τ gleich der dadurch bestimmten Fläche.

Wir übergehen die eigentliche Rechenarbeit und geben die Resultate für die zu den ersten drei Linien der Hauptserie gehörigen Bahnen 3_1, 3_2, 4_2 und 5_2.

Bahn	$\mathfrak{W} = \frac{1}{n^{*2}}$	$R_{\min}$	$R_{\max}$	$\frac{\omega_2}{\omega_1}$	ω_1^*	ω_2^*	$[\omega_1^*] = \frac{2}{n^{*3}}$	$[\omega_2^*] = \frac{2}{n^{*3}}\omega_2$
3_1	0,378	0,074	5,014	0,357	0,573	0,204	0,464	0,166
3_2	0,223	0,483	6,225	0,668	0,262	0,175	0,211	0,141
4_2	0,102	0,478	17,393	0,645	0,066	0,043	0,065	0,042
5_2	0,058	0,476	32,161	0,660	0,028	0,019	0,028	0,019

$\lvert C_0 \rvert = 3{,}77$	$\lvert C_1 \rvert = 0{,}07_0$	$\lvert C_2 \rvert = 0{,}03_5$	$\lvert C_0 \rvert = 4{,}55$	$\lvert C_1 \rvert = 1{,}28$	$\lvert C_2 \rvert = 0{,}78$
3_1	3_1	3_1	3_2	4_2	5_2

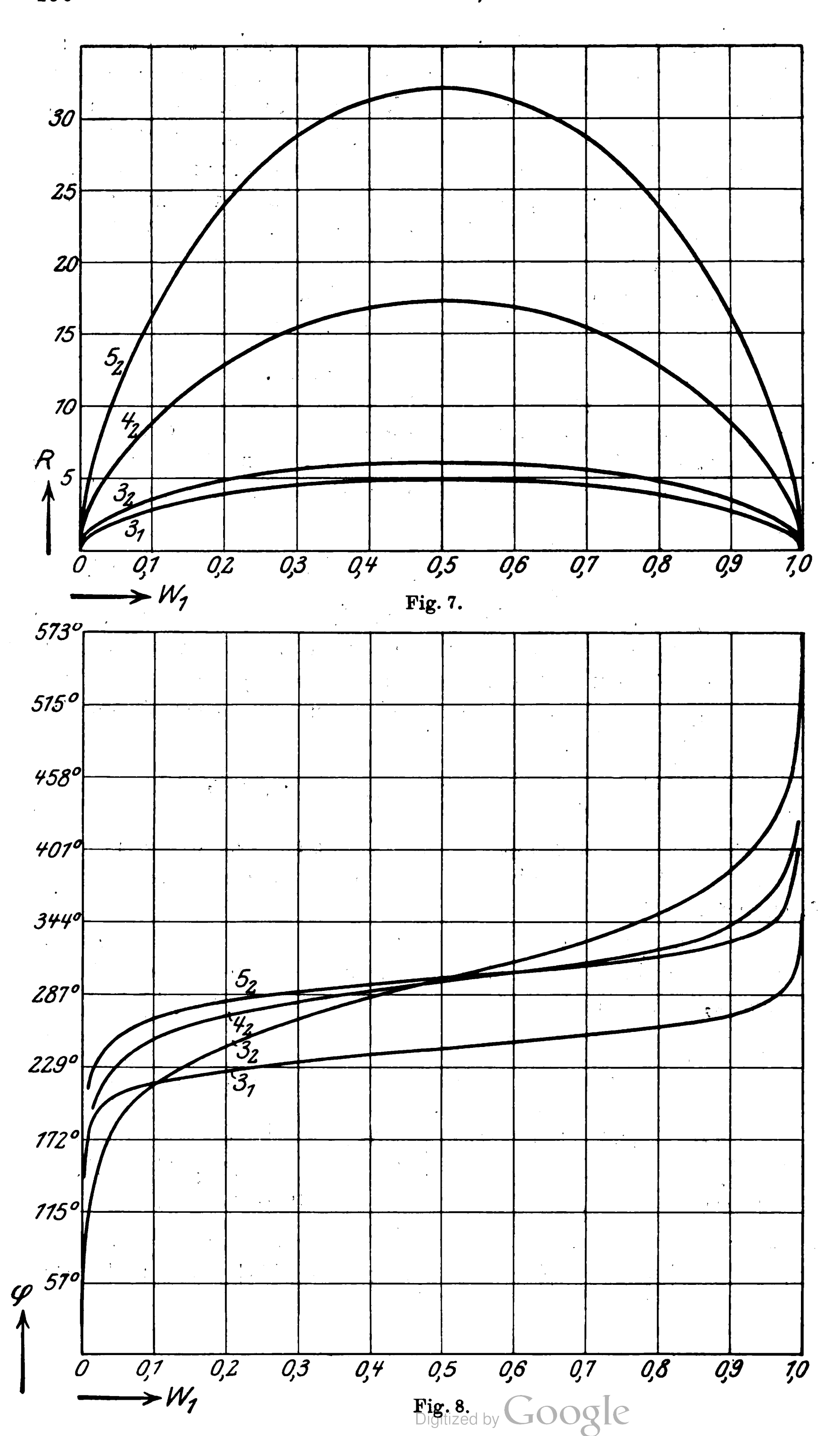

30
25
20
15
10
5
R
5_2
4_2
3_2
3_1
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
W_1

Fig. 7.

573°
515°
458°
401°
344°
287°
229°
172°
115°
57°
φ
5_2
4_2
3_2
3_1
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
W_1

Fig. 8.

Den zeitlichen Verlauf von R und φ veranschaulichen die beistehenden graphischen Darstellungen (vgl. Fig. 7 u. 8). Als Beispiel für

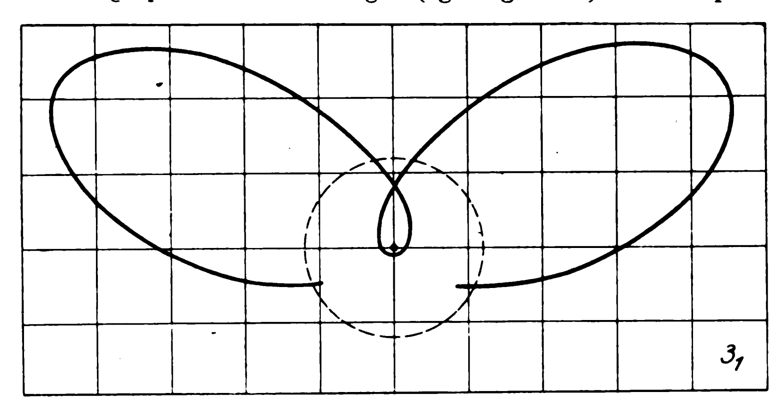
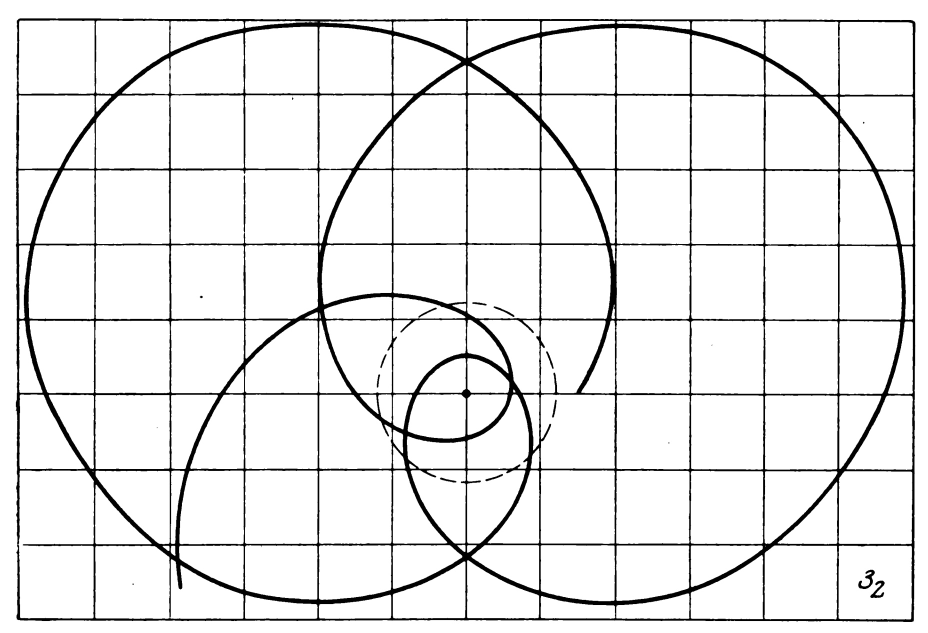


Fig. 9.



Maßstab: 1 cm $= a_0 =$ 0,532 . 10^{-8} cm.

Fig. 10.

die Bahnformen sind zunächst die Bahnen 3_1 und 3_2 (vgl. Fig. 9 u. 10) wiedergegeben; durch den Sprung $3_2 \rightarrow 3_1$ kommt die D-Linie zustande. Dann sind die Bahnen 3_1, 3_2, 4_2, 5_2 zusammengestellt (vgl.

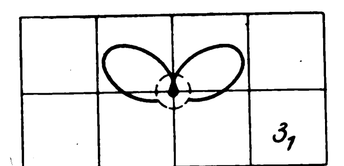


Fig. 11.

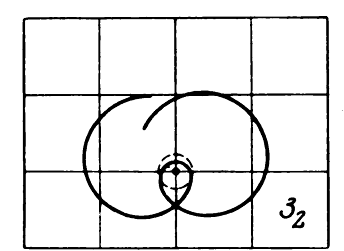


Fig. 12.

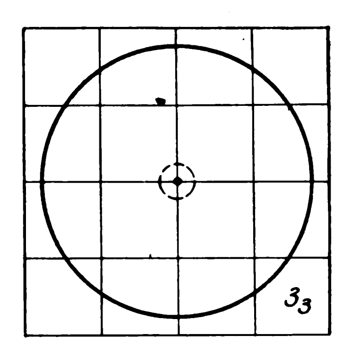


Fig. 13.

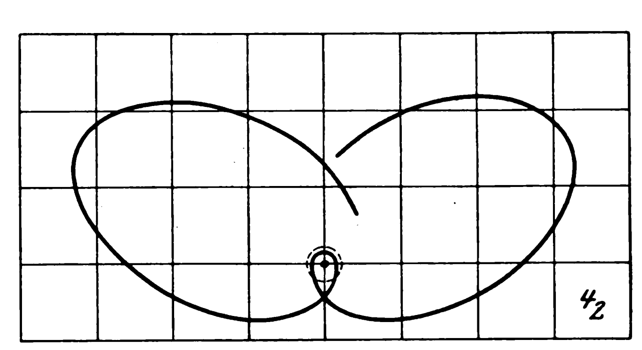
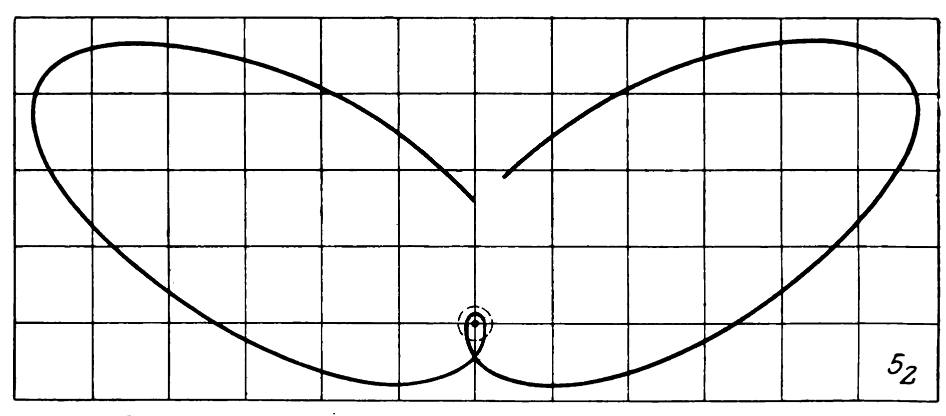


Fig. 14.



Maßstab: 1 cm = 5 a_0.

Fig. 15.

Fig. 11—15); durch die Übergänge $4_2 \rightarrow 3_1$ und $5_2 \rightarrow 3_1$ werden die zweite und dritte Linie der Hauptserie hervorgebracht. Daneben ist die 3_3-Kreisbahn, die sich von der entsprechenden Wasserstoffbahn fast gar nicht unterscheidet, gestellt worden, um zu veranschaulichen, wie sich die Bahnen von gleicher Hauptquantenzahl zusammenziehen, je kleiner k wird, je tiefer sie also in den Rumpf eintauchen (der punktierte Kreis deutet den Rumpf an).

Die obige Tabelle bestätigt die Konstanz von ω_2/ω_1 für die Bahnen von gleicher azimutaler Quantenzahl, die aus der Konstanz des Termdefektes q bei den erwähnten Bahnen gefolgert wurde (vgl. 23b).

Sehr gut stimmt auch die modellmäßig berechnete Schwingungszahl ω_1^* der 4_2- und 5_2-Bahn mit dem aus der allgemeinen Beziehung $\omega_1^* = \left|\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial n}\right| = \frac{2}{n^{*3}}$ erschlossenen Werte überein. Dagegen fallen die ω_1^* für die verhältnismäßig kernnahen Bahnen 3_1 und 3_2 ganz heraus, bei denen die erwarteten Werte um fast 20 Proz. niedriger sind als die durch Rechnung gefundenen.

Um Übereinstimmung zwischen den Werten von ω_1^*, die durch $\frac{2}{n^{*3}}$ und $\frac{2\pi}{T_m}$ gegeben sind, zu erzielen, lag es am nächsten, die Bahnen 3_1 und 3_2 in ihrem äußersten Teile zu verändern, weil das Elektron die inneren Partien in verhältnismäßig kurzer Zeit durchläuft. So wurde versucht, den Kurvenzug $(-\Omega)$ (s. Fig. 3) etwa von $R = 3{,}5$ ab tiefer zu legen. Dadurch wird $R_{\max}$ größer, und da das Elektron in dessen unmittelbarer Umgebung am weitaus langsamsten läuft, eine größere Umlaufszeit, also eine kleinere Schwingungszahl erzielt; doch wird dieser Gewinn zu einem erheblichen Teile wieder dadurch kompensiert, daß die Fläche zwischen Ω und Π größer und also das Integral $T = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \frac{R\,dR}{\sqrt{\Pi + \Omega}}$ in dem tiefer gelegten Gebiete bis zu dem alten $R_{\max}$ kleiner wird. Auf diese Weise hätte nur ein Bruchteil des in Frage stehenden Fehlers beseitigt werden können, und es wurden die Koeffizienten mit den Fuesschen Zahlen berechnet, da die folgende Diskussion es wahrscheinlich macht, daß die so erhaltenen Werte noch brauchbar sind [1]).

Daß die berechneten Werte von ω_2/ω_1 den richtigen nahe liegen, dafür spricht ihre Konstanz bei den p-Bahnen, außerdem dürften ω_1

[1]) Eine genaue Korrektur der Ω-Kurve, die außer den richtigen Termwerten auch richtige Schwingungszahlen liefert, ist in Angriff genommen.

und ω_2 ungefähr mit demselben prozentualen Fehler behaftet sein. Auch der Verlauf von φ dürfte nahezu richtig dargestellt sein, denn für die äußersten Teile der Bahn, in denen der Fehler vermutet wird und in denen R nicht mehr stark variiert, kann man schreiben $\Phi = \frac{\overline{1}}{R^2} \cdot kT$, und man sieht, daß ein Fehler δT nur mit einigen Prozent in Φ eingeht. Damit ist auch gezeigt, daß

$$\cos\left[\varphi - 2\pi\left(\frac{\omega_2}{\omega_1} + \tau\right) w_1\right]$$

in erster Näherung von der Korrektion δT nicht beeinflußt wird; erst in zweiter Näherung hat sie die Wirkung, die Nullstellen zu verschieben. Viel ungewisser und von der Art der Korrektion abhängiger ist die Änderung, die durch R an dem Koeffizienten

$$C_\tau = 2\int_0^{1/2} R\cos\left[\varphi - 2\pi\left(\frac{\omega_2}{\omega_1} + \tau\right) w_1\right] d\,w_1$$

bewirkt wird. Zwar wird R_{min} nicht und R_{max} nur unwesentlich geändert, so daß die Endpunkte der Kurve $R\cos[\quad]$ bei $w_1 = 0_{1/2}$ festbleiben, aber die dazwischen liegenden Werte von R werden nun im allgemeinen zu anderen Werten w_1 gehören.

In einem Falle bleibt aber auch die aus unserem Modell berechnete Abhängigkeit von R und w_1 richtig, nämlich dann, wenn wir annehmen, daß das Elektron jede Stelle der Bahn tatsächlich nur mit einem Bruchteil v/α der berechneten Geschwindigkeit durcheilt, und also jedem ΔT nun ein $\alpha \Delta T$ entspricht ($\alpha = \text{const} > 1$ ist so bestimmt, daß das neue T_m die richtige Schwingungszahl liefert). Wenn auf diese Weise die Korrektion δT auf die ganze Periode gleichmäßig verteilt wird, bleibt die alte Zuordnung der R zu den w_1 erhalten, was unmittelbar aus der Definition von w_1 folgt. Und wenn auch die Korrektion anders in Erscheinung treten dürfte, so ist doch die Vermutung naheliegend, daß sich die eben dargelegte Näherung von den wirklichen Verhältnissen nicht allzusehr entfernen und ihrem Extrapolationscharakter gemäß noch ein ungefähres Bild der wahren Werte geben wird. Darum erwarten wir auch aus den berechneten Werten des Koeffizienten C_τ Ausdrücke für die Übergangswahrscheinlichkeiten, die mit den wahren Werten vergleichbar sind. Etwa einer bestimmten Art der Mittelung den Vorzug zu geben, dazu reicht die Genauigkeit sicher nicht aus, aber daß einige charakteristische Züge sich in unseren Werten widerspiegeln, können wir erwarten.

Wir stellen nun die Werte für die normierten Übergangswahrscheinlichkeiten a_τ^* ($a_\tau = 1{,}34 . 10^9 . a_\tau^*$) zusammen, wie sie sich nach den verschiedenen Mittelungsarten (vgl. 35 f) ergeben; die in Klammern beigefügten Verhältniszahlen erhält man, wenn man wie in (35 g) die Gewichte einführt.

a_τ^*	I ($\lambda = 5890$ Å)	II ($\lambda = 3302$ Å)	III ($\lambda = 2853$ Å)	$a_{\rm I} : a_{\rm II} : a_{\rm III}$	$\frac{1}{\nu_{\rm I}^{*2}} a_{\rm I}^*$
a) $\frac{1}{\nu_\tau^*} \cdot \frac{C_\tau'^2 \omega_\tau^{*'4} + C_\tau''^2 \omega_\tau^{*''4}}{2}$	0,0610	0,0018	0,0027	$1 : 1/_{34} : 1/_{23}$ $(1 : 1/_{44} : 1/_{41})$	2,51
b) $\frac{C_\tau'^2 \omega_\tau^{*'3} + C_\tau''^2 \omega_\tau^{*''3}}{2}$	0,0615	0,00163	0,00092	$1 : 1/_{38} : 1/_{67}$ $(1 : 1/_{33} : 1/_{108})$	2,54
c) $\frac{\nu_\tau^*}{2}\left(C_\tau'^2 \omega_\tau^{*'2} + C_\tau''^2 \omega_\tau^{*''2}\right)$	0,0627	0,0029	0,00078	$1 : 1/_{22} : 1/_{81}$ $(1 : 1/_{16} : 1/_{67})$	2,58
d) $\frac{\nu_\tau^{*2}}{2}\left(C_\tau'^2 \omega_\tau^{*'} + C_\tau''^2 \omega_\tau^{*''}\right)$	0,0644	0,0069	0,00242	$1 : 1/_9 : 1/_{27}$ $(1 : 1/_5 : 1/_{14})$	2,65
e) $\frac{\nu_\tau^{*3}}{2}\left(C_\tau'^2 + C_\tau''^2\right)$	0,0663	0,0177	0,0101	$1 : 1/_4 : 1/_7$ $(1 : 1/_3 : 1/_5)$	2,73

$a_{\rm I}$ ist im Mittel $0{,}84 . 10^8$.

Mit den gefundenen Werten von $a_{\rm I}^*$ gehen wir zur Prüfung der Absolutwerte in (40) ein; es wäre zu erwarten

$$\frac{1}{\nu_{\rm I}^{*2}} \cdot \{C_0^2 \omega_0^{*3}\} = \frac{1}{\nu_{\rm I}^{*2}} \cdot a_{\rm I}^* = 2.$$

Die errechneten Werte zeigt die letzte Spalte der obigen Tabelle.

Der erwartete Wert 2 wird immer überschritten. Obwohl die C_0 verhältnismäßig sicher bekannt sind, ist es möglich, daß die Abweichungen noch in dem Fehlerbereiche liegen. Vielleicht kann man aber, wegen der Herleitung von Gleichung (43a), nur eine ungefähre Übereinstimmung fordern [1]).

Bemerkenswert ist, wie wenig der Zahlenwert von $a_{\rm I}$ von der Mittelung abhängt. Das ist offensichtlich darin begründet, daß $\underset{3_1}{C_0}$ und $\underset{3_2}{C_0}$ einerseits und ν, $\underset{3_1}{\omega_2}$ und $\underset{3_2}{\omega_2}$ andererseits ungefähr gleiche

[1]) Herr Prof. Reiche machte mich darauf aufmerksam, daß die Tatsache, daß Gleichung (43a) auf Grund magnetischer Messungen (siehe Ladenburg-Minkowski, l. c.) abgeleitet worden ist, von entscheidendem Einfluß sein könnte. Berücksichtigt man bei der Berechnung der Koeffizienten die Aufspaltung der Terme in einem äußeren Magnetfelde, so ergeben sich für die Übergangswahrscheinlichkeiten Werte, die kleiner sind als die ursprünglichen; die Richtung der Korrektion liegt also in dem Sinne, wie sie durch die Ladenburgsche Beziehung (43a) gefordert wird.

Werte haben und daß darum Anfangs- und Endbahn in gleichem Maße zum Mittelwerte beitragen.

Die a_{II} und a_{III} dagegen variieren stark mit der Mittelung; bei (a) bewirken die ω, daß die Endbahn, bei (d) und (e) die Koeffizienten, daß die Anfangsbahn ausschlaggebend wird. Bei (b) und (c) sind die Einflüsse von Anfangs- und Endbahn leidlich ausgeglichen, und es ist bemerkenswert, daß gerade bei diesen beiden Mittelungen Werte für das Verhältnis $a_{\text{I}} : a_{\text{II}} : a_{\text{III}}$ resultieren, die in Anbetracht der Meßfehler, die ungefähr 30 Proz. betragen können, sich befriedigend mit dem erwarteten Verhältnis $1 : {}^1/_{26} : {}^1/_{110}$ decken. Daß die Mittelung (e): $\left(a^*_\tau = \nu^{*3}_\tau \dfrac{C'^2_\tau + C''^2_\tau}{2}\right)$, sehr schlechte Übereinstimmung gibt, geht parallel mit den Resultaten von Hoyt[1]). Die Mittelung (a) liefert wohl das rasche Absinken von a_{I} zu a_{II}, läßt aber a_{III} größer als a_{II} werden; leider sind die Koeffizienten $\underset{3_1}{C_1}$ und $\underset{3_1}{C_2}$, die recht unsicher sind, dafür maßgeblich, so daß man nichts daraus schließen kann. Die Einführung der Gewichte läßt das Ergebnis qualitativ ungeändert.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß sich die charakteristischen Züge der Meßresultate von Bevan, nämlich das rasche Absinken vom ersten zum zweiten Gliede und das viel geringere vom zweiten zum dritten, in den korrespondenzmäßig berechneten Wahrscheinlichkeiten wiedererkennen lassen.

Herr Prof. Reiche hat diese Arbeit angeregt. Dafür und für sein allezeit förderndes Interesse möchte ich meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle vielmals danken.

---

1) Phil. Mag. **46**, 135, 1923.

Über den Bewegungsverlauf und die Quantenzustände der gestörten Keplerbewegung.

Von **W. Lenz** in Hamburg.

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Die säkulare Bahnstörung der Keplerbewegung kann in den wichtigsten Fällen mit den Hilfsmitteln der elementaren Mechanik gefunden werden. Aus der Kenntnis der Frequenzen einer als mehrfach periodisch erkannten gestörten Bewegung lassen sich ohne Zuhilfenahme der Separationsmethode die Quantenbedingungen angeben. Der Fall gleichzeitiger Wirkung eines elektrischen und magnetischen Feldes auf das *H*-Elektron wird durchgerechnet.

Der Zweck dieser Mitteilung ist zunächst, zu zeigen, daß der Bewegungsverlauf der gestörten Keplerbewegung in vielen Fällen, einschließlich des Falles der gleichzeitigen Wirkung eines elektrischen und eines beliebig dazu orientierten magnetischen Störfeldes, mit den elementarsten Mitteln der Mechanik gefunden werden kann. Von den bisher vorliegenden Methoden kommt einem solchen Ziel am nächsten eine von Bohr angegebene Methode [1]), wie auch eine soeben erschienene Erweiterung dieser Methode auf den Fall gekreuzter Felder durch O. Klein [2]). Doch wird in beiden Verfahrungsweisen ganz wesentlich von den Ergebnissen der allgemeinen Störungstheorie Gebrauch gemacht; sie sind ohne dieses Hilfsmittel der höheren Mechanik nicht durchführbar. Es mag nun als nicht unwichtig erachtet werden, den Schatz an Problemen, die sich auf dem Boden der elementaren Mechanik erledigen lassen, um einige zu vermehren, denen in der Atomphysik eine so ausgezeichnete Stellung zukommt. Dies veranlaßt mich, wenn auch in abgekürzter Form, so doch im vollständigen Zusammenhang, einige Überlegungen [3]) mitzuteilen, die angesichts der inzwischen erschienenen Arbeit von O. Klein sachlich nicht viel Neues bringen. In ihrem ersten Teil enthalten sie lediglich die Behandlung des Störungsproblems im Rahmen der elementaren Mechanik. Auf Grund der Kenntnis des Bewegungsverlaufs kann bekanntlich mittels des an das Korrespondenzprinzip anschließenden Bohrschen Verfahrens die Festlegung der Quantenzustände ohne Zuhilfenahme von Koordinaten ge-

[1]) N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren, S. 101. (Übersetzt von P. Hertz.) Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1923.

[2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **22**, 109, 1924.

[3]) Sie wurden in der hier mitgeteilten Form im wesentlichen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 9. Februar 1924 in Braunschweig vorgetragen.

wonnen werden. In dieser Hinsicht finden sich im zweiten Teil einige Bemerkungen und Modifikationen, die wesentlich den Zweck verfolgen, die Bohrsche Methode in einem ganz einfachen Zusammenhang zu erläutern und ihre Fruchtbarkeit zu erweisen. Der Nachdruck ist hierbei auf den Umstand zu legen, daß die Quantenzustände ohne Anwendung der Separationsmethode und überhaupt ohne unmittelbare Heranziehung des Begriffs der Wirkungs- und Winkelvariablen gefunden werden.

I. Der Bewegungsverlauf der gestörten Keplerbewegung.

1. Hilfsmittel. Zur Bestimmung der Ellipse nach Lage und Gestalt ist erforderlich die Kenntnis der Lage der Bahnebene, der großen Achse nach Richtung und Größe und der Exzentrizität. Dies wird zunächst für die ungestörte Keplerbewegung gewährleistet durch Angabe des Impulsmomentes $\mathfrak{J}$ und eines gleichfalls zeitlich konstanten Vektors $\mathfrak{A}$, den wir den Achsenvektor nennen wollen und der aus einer weniger bekannten, sogleich zu skizzierenden Integrationsmethode[1]) der Bewegungsgleichungen folgt. Bedeutet in üblicher Schreibweise Ze die Ladung des Kerns, m und $-e$ die Masse und Ladung des Elektrons, $\mathfrak{r}$, r und $\mathfrak{r}_0$ den Radiusvektor in Richtung Kern—Elektron bzw. dessen Betrag und Einheitsvektor und $\mathfrak{g} = m\mathfrak{v}$ den Linearimpuls, so hat man:

$$\dot{\mathfrak{g}} = -Ze^2\frac{\mathfrak{r}_0}{r^2}, \quad \mathfrak{J} = [\mathfrak{r}\mathfrak{g}] = mr^2[\mathfrak{r}_0\dot{\mathfrak{r}}_0], \tag{1}$$

und es ergibt sich wegen $\dot{\mathfrak{r}}_0 \perp \mathfrak{r}_0$ durch Ausdifferenzieren, daß der Achsenvektor:

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Ze^2m}[\mathfrak{J}\mathfrak{g}] + \mathfrak{r}_0 \tag{2}$$

zeitlich konstant ist. Die Benutzung dieses Vektors setzt uns instand, der Hilfsmittel der Störungstheorie zu entraten. Die Bedeutung von $\mathfrak{A}$ ergibt sich durch Aufstellung der in (1) und (2) enthaltenen Bewegungsgleichung, die durch skalare Multiplikation von (2) mit $\mathfrak{r}$ entsteht:

$$Ze^2m(\mathfrak{A}\mathfrak{r}) = -(\mathfrak{J}\mathfrak{J}) + Ze^2mr,$$

und die in die Form gebracht werden kann:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{p}(1-\varepsilon\cos\varphi); \quad p = \frac{(\mathfrak{J}\mathfrak{J})}{Ze^2m}, \quad \varepsilon = A, \quad \varphi = \sphericalangle\,\mathfrak{A},\mathfrak{r}. \tag{3}$$

Ersichtlich liegt also $\mathfrak{A}$ in Richtung Kern—Aphel und ist dem Betrage nach gleich der Exzentrizität. Da bekanntlich $p = a(1-\varepsilon^2)$, so sind durch $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{J}$ Gestalt und Lage der Ellipse vollständig be-

[1]) Vgl. C. Runge, Vektoranalysis, S. 68 ff. Leipzig, S. Hirzel.

stimmt. Die Gleichung der ungestörten Ellipse kann daher geschrieben werden $\dot{\mathfrak{A}} = 0$, $\dot{\mathfrak{J}} = 0$. Im Störungsfalle sind beide Vektoren proportional den wirkenden Kräften veränderlich. Es soll der Gang der Überlegungen für den Fall des elektrischen Störfeldes skizziert werden, woraus sich der Fall gekreuzter Felder unmittelbar ergibt, und ferner die elektrisch gestörte relativistische Periheldrehung Erwähnung finden; dabei sollen die störenden Felder bzw. Ursachen so klein genommen werden, daß nur ihre ersten Potenzen berücksichtigt zu werden brauchen.

2. Störendes elektrisches und magnetisches Feld. Sei $\mathfrak{E}$ das angelegte elektrische Feld, dann tritt in (1) zu $\dot{\mathfrak{g}}$ auf der rechten Seite ein Term $-e\mathfrak{E}$ hinzu und es wird $\dot{\mathfrak{J}} = -e[\mathfrak{r}\mathfrak{E}]$. Da nur die langsame, säkulare Änderung der Bahngestalt zu betrachten ist, so hat man $\dot{\mathfrak{J}}$ über einen Umlauf der ungestörten Bahn zu mitteln. Der dabei auszuführende Mittelwert $\bar{\mathfrak{r}} = \mathfrak{R}$ bezeichnet nach Bohr die Lage des elektrischen Schwerpunkts und hat den Betrag $\frac{3}{2}a\varepsilon$, so daß wir erhalten:

$$\frac{D\mathfrak{J}}{Dt} = +e[\mathfrak{E}\mathfrak{R}], \quad \mathfrak{R} = \bar{\mathfrak{r}} = \frac{3}{2}a\mathfrak{A}. \tag{4}$$

Für die langsame zeitliche Änderung des Achsenvektors findet man nach kurzer Rechnung [1]):

$$Zem\frac{D\mathfrak{A}}{Dt} = \frac{3}{2}[\mathfrak{E}\mathfrak{J}]. \tag{5}$$

Tritt ein Magnetfeld $\mathfrak{H}$ hinzu, so könnten die entsprechenden Ausdrücke wieder durch Mittelbildung über die aus (1) und (2) zu erhaltenden zeitlichen Änderungen von $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{A}$ gefunden werden [2]). Es ist aber unmittelbar ersichtlich, daß das Magnetfeld nur das Hinzutreten eines Gliedes bewirken wird, das eine Larmorpräzession von $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{A}$ bzw. $\mathfrak{R}$ bedeutet. Bezeichnet man die Winkelgeschwindigkeit der Larmorpräzession mit $\mathfrak{w}_{\text{magn}}$, so entsteht aus (5) nach Multiplikation mit $\frac{3}{2}a$ und aus (4):

$$\frac{D\mathfrak{J}}{Dt} = e[\mathfrak{E}\mathfrak{R}] + [\mathfrak{w}_{\text{magn}}\mathfrak{J}]; \quad \frac{D\mathfrak{R}}{Dt} = \frac{9}{4}\frac{a}{Zem}[\mathfrak{E}\mathfrak{J}] + [\mathfrak{w}_{\text{magn}}\mathfrak{R}] \tag{6}$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (3) und (11) bei Klein. Das auf der linken Seite der zweiten Gleichung (6) eigentlich hinzutretende Glied $\mathfrak{R}Da/Dt$ ist fortgelassen, weil a aus energetischen Gründen

[1]) Man findet zunächst aus (2): $Zem\dot{\mathfrak{A}} = [[\mathfrak{E}\mathfrak{r}]\mathfrak{g}] + [\mathfrak{E}\mathfrak{J}] = -\mathfrak{E}(\mathfrak{r}\mathfrak{g}) + \mathfrak{r}(\mathfrak{E}\mathfrak{g}) + [\mathfrak{E}\mathfrak{J}]$. Das erste Glied ist die Hälfte von $mdr^2\mathfrak{E}/dt$, sein Mittelwert verschwindet daher, ebenso wie derjenige von $\mathfrak{g}(\mathfrak{r}\mathfrak{E}) + \mathfrak{r}(\mathfrak{g}\mathfrak{E})$, weil dies gleich $dm\mathfrak{r}(\mathfrak{r}\mathfrak{E})/dt$, so daß $2\overline{\mathfrak{r}(\mathfrak{g}\mathfrak{E})} = \overline{\mathfrak{r}(\mathfrak{g}\mathfrak{E})} - \overline{\mathfrak{g}(\mathfrak{r}\mathfrak{E})} = [\mathfrak{E}\mathfrak{J}]$.

[2]) Die hierzu erforderlichen Mittelwertbildungen findet man zum Teil bei O. Klein, l. c., S. 112.

nur um feldproportionale Beträge von seinem ungestörten Wert abweichen kann und daher die langsame zeitliche Änderung von a notwendig den zu vernachlässigenden Quadraten und Produkten der Feldstärken proportional ist. Mit den Abkürzungen:

$$K^2 = \frac{9}{4}\frac{a}{Zm}; \quad \mathfrak{w}_{el} = K\mathfrak{E}; \quad \mathfrak{w}_{magn} = \frac{e}{2mc}\mathfrak{H}, \tag{7a}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{w}_1 &= \mathfrak{w}_{el} + \mathfrak{w}_{magn}; \quad & \mathfrak{w}_2 &= -\mathfrak{w}_{el} + \mathfrak{w}_{magn}, \\ \mathfrak{R}_1 &= \mathfrak{R} + \frac{K}{e}\mathfrak{J}; \quad & \mathfrak{R}_2 &= \mathfrak{R} - \frac{K}{e}\mathfrak{J} \end{aligned}\right\} \tag{7b}$$

entsteht dann aus (6):

$$\frac{D\mathfrak{R}_1}{Dt} = [\mathfrak{w}_1\mathfrak{R}_1]; \quad \frac{D\mathfrak{R}_2}{Dt} = [\mathfrak{w}_2\mathfrak{R}_2] \tag{8}$$

in Übereinstimmung mit (14a) und (14b) bei Klein.

Nun ist eine willkürliche Anfangslage und Gestalt der Ellipse durch Wahl von $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{A}$, d. h. auch von $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{R}$, festgelegt; nach (7b) bedeutet dies die willkürliche Vorgabe von $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$. Mit Rücksicht auf die Beziehung $p = a(1-\varepsilon^2)$ erkennt man aus (7a, b) und (3) unschwer, daß $|\mathfrak{R}_1| = |\mathfrak{R}_2| = \frac{3}{2}a$. Zwei willkürlich vorgegebene Vektoren von dieser Länge führen also nach (8) Präzessionsbewegungen mit bekannten Winkelgeschwindigkeiten aus; ihre halbe Summe gibt in jedem Augenblick den Ort des elektrischen Schwerpunkts, ihre halbe Differenz den mit K/e multiplizierten Impuls an. Damit ist aber der Wandel von Lage und Gestalt im Laufe der säkularen Störung bekannt.

3. Die relativistische Periheldrehung. Man führt in die Definition (2) des Achsenvektors die Ruhmasse m_0 statt m ein und findet bei Abwesenheit störender Felder unter Benutzung des Energiesatzes:

$$\dot{\mathfrak{A}} = \left(1 - \frac{m}{m_0}\right)\dot{\mathfrak{r}}_0 = -\frac{1}{m_0c^2}\left(W + \frac{Ze^2}{r}\right)\dot{\mathfrak{r}}_0, \tag{9}$$

indem $(m - m_0)c^2$ die kinetische und W die Gesamtenergie darstellt. Bei zeitlicher Mittelbildung über einen Umlauf der ungestörten, d. h. nicht relativistischen Bahn fällt das erste Glied der Klammer fort, und das zweite geht unter Benutzung von (3) und wegen $\varepsilon\cos\varphi = (\mathfrak{A}\mathfrak{r}_0)$ über in:

$$\frac{D\mathfrak{A}}{Dt} = \frac{Z^2e^4}{c^2}\cdot\frac{1}{(\mathfrak{J}\mathfrak{J})}\cdot\overline{\dot{\mathfrak{r}}_0(\mathfrak{A}\mathfrak{r}_0)}, \tag{10}$$

woraus, wenn τ die Periode des Keplerumlaufs bedeutet[1]):

$$\frac{D\mathfrak{A}}{Dt} = [\mathfrak{w}_{\text{rel}}\,\mathfrak{A}]; \quad \mathfrak{w}_{\text{rel}} = \frac{\pi}{\tau} \cdot \frac{Z^2 e^4}{c^2} \cdot \frac{\mathfrak{J}}{(\mathfrak{J}\,\mathfrak{J})^{3/2}}. \tag{11}$$

Ersichtlich bedeutet (11), daß sich die Achse der Ellipse mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{w}_{\text{rel}}$ um die Richtung des Drehimpulses bewegt. Wird in der ersten Gleichung (1) zur Coulombschen Kraft eine Zentralkraft $x\,\mathfrak{r}_0/r^3$ hinzugefügt, so entsteht wegen der zweiten Gleichung (1) aus (2) für die zeitliche Änderung von $\mathfrak{A}$ ein Ausdruck, der sich von (10) nur dadurch unterscheidet, daß der Faktor $Z^2 e^4/c^2$ um $m_0 x$ vermindert erscheint. Wir gewinnen so das Bohrsche Ergebnis, daß die relativistische Periheldrehung durch eine Zentralkraft ($x = Z^2 e^4/m_0 c^2$) aufgehoben werden kann.

Für die durch ein elektrisches Feld gestörte Bewegung der relativistischen Keplerellipse werden die Rechnungen umständlicher, man kann sich aber unschwer über den allgemeinen Bewegungsverlauf bei schwacher, störender Kraft $\mathfrak{E}$ Rechenschaft geben. In (9), (10) und (11) treten ersichtlich in $|\mathfrak{E}|$ lineare Glieder hinzu[2]); der über eine Periode der Periheldrehung gemittelte Wert von $\mathfrak{A}$ bzw. $\mathfrak{R}$ wird daher jetzt nicht mehr verschwinden, sondern mit Rücksicht auf die Symmetrieverhältnisse geschrieben werden können $\overline{\mathfrak{R}} = a_0 . \mathfrak{E} + a_1 |\mathfrak{E}| . \mathfrak{J}$, wo a_0 und a_1 von der Feldstärke unabhängige Konstanten sind. Da (4) unverändert fortbesteht, so ergibt die Mittelung über eine Periode der Periheldrehung $\triangle \mathfrak{J}/\triangle t = e[\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{R}}] = e a_1 . |\mathfrak{E}| [\mathfrak{E}\mathfrak{J}]$, d. h. der Drehimpuls führt eine langsame Präzession um die Feldrichtung aus, deren Winkelgeschwindigkeit dem Quadrat der Feldstärke proportional ist, wie schon von Kramers[3]) gezeigt.

4. Die Energie der gestörten Bewegung. Die Störungstheorie beweist mit großer Allgemeinheit, daß für gestörte mehrfach periodische Systeme die Störungsenergie bei kleinen Störungen bis auf quadratische Glieder in den Störungskräften während der säkularen Störung ungeändert bleibt. Dieser Nachweis kann in den oben durchgerechneten Einzelfällen folgendermaßen geführt werden: Man legt die störenden Einflüsse quasiadiabatisch an die mit der Energie W_0

---

[1]) Aus Symmetriegründen steht nämlich der gemittelte Vektor der rechten Seite von (10) senkrecht auf $\mathfrak{A}$, seine augenblickliche Komponente in der Richtung von $[\mathfrak{J}\mathfrak{A}]$ ist $A . \cos^2\varphi . \dot{\varphi}$, da ja $|\dot{\mathfrak{r}}_0| = \dot{\psi}$, also der zeitliche Mittelwert gleich $A . \pi/\tau$ und vektoriell $[\mathfrak{J}\mathfrak{A}] . \pi/\tau |\mathfrak{J}|$.

[2]) Nicht nur wegen (1) und (2) in der ersten Gleichung (9), sondern auch in der zweiten Gleichung (9), da die potentielle Energie jetzt um den Term $e(\mathfrak{E}\mathfrak{r})$ vermehrt erscheint.

[3]) H. A. Kramers, Intensities of Spectral Lines. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 8. Række, III, 3, (1919), bes. Fußnote auf S. 78.



verlaufende ungestörte Bewegung an, d. h. man bringt die störenden Einflüsse so langsam auf ihren Endbetrag, daß das Elektron dabei viele Umläufe in der Keplerellipse ausführt, aber doch andererseits so schnell, daß noch keine merkliche säkulare Störung inzwischen stattgefunden hat.

Bei Einhaltung dieser Bedingung kann das Keplersystem hinsichtlich der Wirkung einer störenden elektrischen Kraft $\mathfrak{E}$ als fester elektrischer Dipol vom Moment $-e\mathfrak{R}$ und hinsichtlich eines störenden Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ als fester magnetischer Dipol vom Moment $-\mathfrak{J}\, e/2\, m c$ betrachtet werden[1]). Bezeichnet Ω die Energieänderung des Systems nach Anlegung der Störkräfte, so ist mit Rücksicht auf die Abkürzung (7a):

$$\Omega = e(\mathfrak{R}\mathfrak{E}) + (\mathfrak{w}_{\text{magn}}\mathfrak{J}), \tag{12a}$$

was nach Einführung der Abkürzungen (7b) übergeht in:

$$\Omega = \frac{e}{2K}\{(\mathfrak{w}_1\mathfrak{R}_1) - (\mathfrak{w}_2\mathfrak{R}_2)\} \tag{12b}$$

und wegen der Präzessionseigenschaften (8) von $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$ während der langsamen Bahnänderungen unverändert bleibt. Bei Klein wird als Ergebnis der Störungstheorie die Konstanz von (12a) bzw. (12b) vorausgesetzt[2]).

---

[1]) Der Nachweis dieses Verhaltens kann etwa folgendermaßen erbracht werden: Sei die potentielle Energie V des Systems von einem zeitlich veränderlichen Parameter a abhängig, so ist, falls W die gesamte und T die kinetische Energie bedeutet:

$$\dot{W} = \dot{T} + (\mathfrak{v}\,\text{grad}\, V) + \frac{\partial V}{\partial a}\dot{a}.$$

Da nun $\dot{T} = (\mathfrak{K}\mathfrak{v})$ und $\mathfrak{K} = -\text{grad}\, V(a)$ in jedem Augenblick die wirkende Kraft bedeutet, so heben sich die beiden ersten Terme fort, und bei langsamer Änderung von $a = |\mathfrak{E}|$ gemäß der im Text gemachten Festsetzung ergibt die Integration:

$$W - W_0 = \Omega = a \cdot \overline{\frac{\partial V}{\partial a}} = e(\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{E}) = e(\mathfrak{R}\mathfrak{E}).$$

Hinsichtlich der magnetischen Energie beachte man, daß sie vollkommen in der kinetischen Energie angetroffen wird, die die Larmorpräzession $\mathfrak{w}_{\text{magn}}$ dem System mitteilt. Sei $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit in irgend einer Bewegungsphase vor Anlegung des Magnetfeldes, so ist sie nachher gleich $\mathfrak{v} + [\mathfrak{w}_{\text{magn}}\mathfrak{r}]$ und daher die kinetische Energie bis auf lineare Glieder in $\mathfrak{H}$ um den Betrag $m(\mathfrak{v}[\mathfrak{w}_{\text{magn}}\mathfrak{r}])$ vermehrt, d. h. nach Umordnung der Vektoren um den Betrag $(\mathfrak{w}_{\text{magn}}\mathfrak{J})$. Statt dessen könnte man mit Langevin natürlich auch die Arbeit ermitteln, die von der bei Veränderung von $\mathfrak{H}$ induzierten elektrischen Kraft am Elektron geleistet wird.

[2]) l. c. Formel (18); man beachte die in einem Faktor e sich unterscheidende Definition von K.

Hinsichtlich der relativistischen Keplerbewegung genügt die Bemerkung, daß die bei Bohr[1]) eingeführte Größe Ψ wegen (11) die Bedeutung hat:

$$\Psi = -(\mathfrak{w}_{\rm rel}\,\mathfrak{J}). \tag{13}$$

II. Die Quantenzustände der gestörten Keplerbewegung.

5. Methode. Ein von der Krücke der Koordinaten nicht Gebrauch machender naturgemäßer Weg, der von der Spektralformel unmittelbar zur Aufstellung der Quantenbedingungen hinleitet, kann auf Grund des Korrespondenzprinzips in folgender Weise gefunden werden: Aus einer Spektralformel $\nu = T'' - T'$, in der die Terme T'' bzw. T' von den Quantenzahlen $n_1'', n_2'', n_3''\ldots$ bzw. $n_1', n_2'\ n_3'\ldots$ abhängen, gewinnt man im Grenzfall großer Werte der n und dagegen kleiner Differenzen $\triangle n = n'' - n'$ bekanntlich einen Ausdruck $\nu = \Sigma\,\omega_i \triangle n_i$ bzw. für die Energiedifferenz der beiden Zustände $\triangle W = \Sigma\,\omega_i\,.\,h \triangle n_i$; in klassischer Ausdrucksweise würde man hierbei ν als Kombination von Oberschwingungen der Grundfrequenzen ω_i bezeichnen. Stellt sich nun die Bewegung des entsprechenden mechanischen Systems als mehrfach periodisch heraus mit gewissen Frequenzen ω_k und kann die Energiedifferenz benachbarter Zustände durch solche Konstanten der Bewegung I_i beschrieben werden, daß

$$\delta W = \Sigma\,\omega_k\,\delta I_k, \tag{14}$$

so ist auf Grund des Korrespondenzprinzips die Annahme nahegelegt, daß $\delta I_k = h \triangle n_k$, d. h. bis auf eine additive Konstante $I_k = h n_k$. Im Falle der ungestörten Keplerbahn kann die geeignete Bewegungskonstante I unschwer gefunden werden. Es ist zunächst in der üblichen Bezeichnungsweise:

$$\omega = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{Ze^2}{m a^3}\right)^{1/2}; \quad W = -\frac{Ze^2}{2a}; \quad \delta W = \frac{Ze^2}{2a^2}\,\delta a. \tag{15a}$$

Setzt man die letzte dieser Gleichungen gleich $\omega\,\delta I$, so folgt durch Integration bis auf eine additive Konstante:

$$I = 2\pi\,(Ze^2 m a)^{1/2}. \tag{15}$$

Entsprechend wird im nächsten Paragraphen bei der gestörten Bewegung verfahren.

Die Festlegung der additiven Konstante hat so zu erfolgen, daß I gegenüber beliebigen adiabatischen Transformationen invariant bleibt, bei denen der ein- bzw. mehrfach periodische Charakter der Bewegung

[1]) N. Bohr, l. c., S. 92 [Formel (70)].

nicht geändert wird. Man kann einer so allgemein gearteten Forderung gegenüber entweder versuchen, die möglichen Klassen von zulässigen Transformationen im Sonderfall zu ermitteln und die Invarianz der I hinsichtlich derselben zu beweisen, oder man stützt sich auf einen Satz von Burgers[1]), der ein einfaches Kriterium dafür liefert, daß die Invarianzforderung in der verlangten allgemeinen Weise erfüllt ist. Dieser Satz ist von Bohr[2]) in die einfache Gestalt gekleidet, daß für jede beliebige, durch die I_k charakterisierte Bewegung $\Sigma \omega_k I_k = 2 \overline{E}_{\text{kin}}$ sein soll, wenn $\overline{E}_{\text{kin}}$ den zeitlichen Mittelwert der kinetischen Energie des Systems bedeutet, genommen über eine so lange Zeit, daß das System näherungsweise alle Bewegungsphasen durchlaufen hat. Im Falle der relativistischen Dynamik tritt an Stelle von $2 E_{\text{kin}}$ der Ausdruck $E_{\text{kin}} + F$, wenn F das kinetische Potential bedeutet; andererseits kann auch geschrieben werden $E_{\text{kin}} + F = \Sigma m v^2$, wenn $m = m_0/\sqrt{1-(v/c)^2}$ die bewegte Masse bedeutet.

In der angegebenen Form gestattet der Satz noch eine weitere Vereinfachung, die für seine praktische Anwendung öfters bequem ist. Sei $\mathfrak{g} = m \mathfrak{v}$ der Linearimpuls des Massenpunktes in der relativistischen Dynamik, dann geht man in bekannter Weise, wenn $\mathfrak{K} = \dot{\mathfrak{g}}$ die wirkende Kraft bedeutet, zum Virial $(\mathfrak{r}\mathfrak{K})$ der Kraft über:

$$\frac{d}{dt}(\mathfrak{r}\mathfrak{g}) = (\mathfrak{v}\mathfrak{g}) + (\mathfrak{r}\mathfrak{K}); \quad 0 = \overline{m v^2} + \overline{(\mathfrak{r}\mathfrak{K})}. \qquad (16)$$

Daher kann der Satz von Burgers auch geschrieben werden:

$$\Sigma \omega_k I_k = 2 \overline{E_{\text{kin}}} = -\Sigma \overline{(\mathfrak{r}\mathfrak{K})}, \qquad (17)$$

gleichgültig, ob man es mit gewöhnlicher oder relativistischer Dynamik zu tun hat. Da wegen (1) $(\mathfrak{r}\mathfrak{K}) = + E_{\text{pot}}$, so liefert (16) $\overline{(\mathfrak{r}\mathfrak{K})} = 2 W$ und man erkennt, daß (17) durch (15) mit Rücksicht auf (15a) für jede beliebige Bewegung des ungestörten Elektrons erfüllt wird, d. h. (15) ist gleich nh zu setzen.

Ferner bedarf die von Bohr angegebene Gestalt noch einer Modifikation für den Fall, daß die wirkende Kraft kein Potential besitzt, also im Falle der Wirkung eines magnetischen Feldes. Dann ist nämlich zu fordern:

$$\Sigma \omega_k I_k = -\Sigma \overline{(\mathfrak{r}\mathfrak{K})} - \overline{(\mathfrak{J}\mathfrak{w}_{\text{magn}})}, \qquad (17\text{a})$$

wobei $\mathfrak{K}$ die Kraft einschließlich der durch das Magnetfeld verursachten Lorentzkraft, $\mathfrak{J}$ den Gesamtimpuls und $\mathfrak{w}_{\text{magn}}$ die Larmor-

[1]) J. M. Burgers, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 41, S. 41, 1916; N. Bohr, ZS. f. Phys. 13, 122, 1923.

[2]) N. Bohr, The Effect of Electric and Magnetic Fields on Spectral Lines. London, Proc. Lond. Phys. Soc. 1923, S. 283.

präzession (7a) bedeutet. Da (17a) auch für inhomogenes Magnetfeld gilt [1]), so ist die Mittelung auch über die Larmorpräzession zu erstrecken und dabei in (7a) an Stelle von $\mathfrak{H}$ der Mittelwert des magnetischen Feldes zu setzen, genommen über eine zwischen der augenblicklichen Bahn ausgespannte Fläche.

Zusammenfassend ergibt sich die folgende Vorschrift: Lassen sich bei bekanntem mehrfach periodischen Bewegungsverlauf mit bekannten Frequenzen ω_k solche Konstanten I der Bewegung ermitteln, für die bei beliebiger Wahl der I sowohl (14) als (17) bzw. (17a) erfüllt ist, dann lauten die Quantenbedingungen $I_k = n_k h$.

6. **Die Quantenzustände der gestörten Keplerbewegung.** Die Bewegung des Elektrons in der gestörten Bahn läßt sich offenbar in mehrfach periodischer Form ausdrücken durch die Umlaufsfrequenz ω von Perihel zu Perihel gerechnet und durch die beiden Winkelgeschwindigkeiten (7b), die zu den Frequenzen $2\pi\omega_1 = |\mathfrak{w}_1|$ und $2\pi\omega_2 = |\mathfrak{w}_2|$ Veranlassung geben. Die Umlaufsfrequenz ω ist gestört und kann etwa mittels der Eulerschen Störungsmethode gefunden werden, wenn man es aus systematischen Gründen vermeiden will, Sätze der höheren Dynamik anzuwenden. Wir wollen hier nur das Ergebnis einer solchen Rechnung angeben:

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{e\,\overline{(\mathfrak{R}\mathfrak{E})}}{2\,W_0}\right), \tag{18}$$

wobei ω_0 und W_0 die Frequenz und Energie der ungestörten Bewegung bedeuten und $\mathfrak{R}$ zu mitteln ist über die langsame, säkulare Veränderung. Nunmehr ist (14) zu erfüllen. Zunächst kann (12b) wegen $|\mathfrak{R}_1| = |\mathfrak{R}_2| = 3\,a/2$ und mit Rücksicht auf (7a) und (15) geschrieben werden:

$$\Omega = \omega_1 \frac{I\cos\vartheta_1}{2} - \omega_2 \frac{I\cos\vartheta_2}{2} = \omega_1 I_1 + \omega_2 I_2, \tag{19}$$

---

[1]) Die linke Seite in (17a) bedeutet in generalisierten Koordinaten und Impulsen eigentlich $\Sigma P\dot{Q} = d\Sigma PQ/dt - \Sigma Q\dot{P}$, so daß bei der zeitlichen Mittelbildung rechts das negative generalisierte Virial bleibt. Werden die Q als die rechtwinkligen Komponenten von $\mathfrak{r}$ gewählt, so sind bekanntlich die P als die Komponenten von $\mathfrak{g} - \frac{e}{c}\mathfrak{P}$ zu wählen, wenn das Vektorpotential $\mathfrak{P}$ durch $\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{P}$ definiert ist, und das mittlere Virial kann geschrieben werden: $-\overline{\Sigma Q\dot{P}} = -\overline{(\mathfrak{K}\mathfrak{r})} + \frac{e}{c}\overline{(\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{P}})} = -\overline{(\mathfrak{K}\mathfrak{r})} - \frac{e}{c}\overline{(\mathfrak{v}\mathfrak{P})}$. Nun ist wegen des Stokesschen Satzes $\overline{(\mathfrak{v}\mathfrak{P})} = \int(\mathfrak{P}\,d\mathfrak{s}) = \int(\mathfrak{H}\,d\mathfrak{o})$, wenn $d\mathfrak{o}$ das Element einer zwischen der Bahn des Elektrons ausgespannten Fläche bedeutet, so daß sich also mit $d\mathfrak{o} = \frac{1}{2}[\mathfrak{r}\,d\mathfrak{r}] = \frac{1}{2}[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]\,dt$ ergibt $\frac{e}{c}\overline{(\mathfrak{v}\mathfrak{P})} = \frac{e}{2mc}\overline{(\mathfrak{J}\mathfrak{H})} = \overline{(\mathfrak{J}\,\mathfrak{w}_{magn})}$; wegen der Bedeutung von $\mathfrak{H}$ siehe Text.



wenn unter ϑ_1 und ϑ_2 die beiden Präzessionswinkel der Vektoren $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$ verstanden werden, und wenn im Hinblick auf (14) versuchsweise neue Bewegungskonstanten I_1 und I_2 eingeführt werden, die zusammen mit I die große Achse der Bahn und die Präzessionswinkel festlegen. Da nun $W = W_0 + \Omega$ und nach (15) $\delta W_0 = \omega_0 \delta I$, so kommt insgesamt:

$$\delta W = \left(\omega_0 + I_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial I} + I_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial I}\right) \delta I + \omega_1 \delta I_1 + \omega_2 \delta I_2,$$

und es ist noch nachzuweisen, daß der Faktor von δI mit (18) identisch ist. Hierzu bemerkt man, daß z. B. $(2\pi)^2 \omega_1 \delta \omega_1 = (\mathfrak{w}_1 \delta \mathfrak{w}_1)$. Da nach (7b) $\delta \mathfrak{w}_1 = \mathfrak{w}_{el} . \delta \log K$, und mit Rücksicht darauf, daß nach (15) in K und I die Bewegungskonstante a mit der gleichen Potenz eingeht und also $\delta \log K = \delta \log I$, so folgt:

$$\omega_0 + I_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial I} + I_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial I} = \omega_0 + \frac{(\mathfrak{w}_1 \mathfrak{w}_{el})}{(2\pi)^2 \omega_1} \cdot \frac{I_1}{I} - \frac{(\mathfrak{w}_2 \mathfrak{w}_{el})}{(2\pi)^2 \omega_2} \frac{I_2}{I}.$$

Um (18) auf die gleiche Form zu bringen, beachte man, daß $2 \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2$, und daß der zeitliche Mittelwert dieser beiden Vektoren mit ihrer Komponente auf die jeweilige Präzessionsachse zusammenfällt; man hat daher $w_1^2 \overline{\mathfrak{R}_1} = \mathfrak{w}_1 (\mathfrak{R}_1 \mathfrak{w}_1)$ und analog für $\overline{\mathfrak{R}_2}$, so daß wegen $\mathfrak{E} = \mathfrak{w}_{el}/K$ und mit Rücksicht auf die Bedeutung von $(\mathfrak{w}_1 \mathfrak{R}_1)$, die sich aus Vergleich von (12b) und (19) ergibt, und endlich wegen der in § 5 gefundenen Beziehung $\omega_0 I = -2 W_0$ die Form (18) in die vorstehende übergeht. Damit ist die Forderung (14) erfüllt.

Wir zeigen ferner, daß bei der vorgenommenen Wahl der I die Forderung (17a) erfüllt ist. Da zu der Kraft (1) im allgemeinen Fall noch die Störkraft $-e\mathfrak{E} - e[\mathfrak{v}\mathfrak{H}]/c$ hinzutritt, so kommt:

$$\overline{(\mathfrak{K}\mathfrak{r})} = -Ze^2 \overline{\frac{1}{r}} - e(\overline{\mathfrak{R}}\mathfrak{E}) - \frac{e}{c} \overline{(\mathfrak{r}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}])} = \overline{E_{pot}} - 2\Omega,$$

da ja die Umordnung des skalarvektoriellen Produkts auf $2\,\overline{(\mathfrak{J}\mathfrak{w}_{magn})}$ führt. Indem nach (16) $\overline{(\mathfrak{K}\mathfrak{r})} = -2\overline{E_{kin}}$, so gewinnt man aus vorstehender Gleichung $-\overline{E_{kin}} = W - 2\Omega = W_0 - \Omega$ und also $\overline{(\mathfrak{K}\mathfrak{r})} = 2W_0 - 2\Omega$. Indem man noch beachtet, daß nach (12a) $\overline{(\mathfrak{J}\mathfrak{w}_{magn})} = \Omega - e(\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{R}})$, erhält man für die rechte Seite von (17a):

$$-\overline{(\mathfrak{K}\mathfrak{r})} - \overline{(\mathfrak{J}\mathfrak{w}_{magn})} = -2W_0\left(1 - \frac{e(\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{R}})}{2W_0}\right) + \Omega,$$

was aber wegen $-2W_0 = \omega_0 I$ mit Rücksicht auf (18) und (19) mit der linken Seite von (17a) identisch wird. Da die I somit dem Satz

von **Burgers** und der Bedingung (14) zugleich genügen, so ist zu setzen:

$$I = 2\pi (Ze^2 ma)^{1/2} = n h; \quad I_1 = I \frac{\cos \vartheta_1}{2} = n_1, h; \quad I_2 = -I \cdot \frac{\cos \vartheta_2}{2} = -n_2 h.$$

Man gelangt so zur **Epsteinschen** Formel für die Energiezustände:

$$\left.\begin{aligned} \frac{W}{h} &= -\frac{R}{n^2} + \omega_1 n_1 - \omega_2 n_2, \\ \text{wobei} \quad (2\pi)^2 \omega_{1,2}^2 &= K^2 (\mathfrak{E}\mathfrak{E}) \pm \frac{eK}{mc} (\mathfrak{H}\mathfrak{E}) + \frac{e^2}{4 m^2 c^2} (\mathfrak{H}\mathfrak{H}) \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

und K die Bedeutung (7a) hat. In einer kurzen Mitteilung der Ergebnisse seiner Rechnung führt **Epstein** ein zum Energieausdruck (20) hinzutretendes Glied von der Gestalt $w_{\text{magn}} \,.\, \sin (\mathfrak{E}\mathfrak{H}) \,.\, n \,.\, \delta / 2\pi$ an, in dem δ je nach den Bedingungen $0, +1$ oder -1 sein kann. Wir müssen daher verlangen, daß δ immer gleich Null zu setzen ist. Es ist auch unmittelbar physikalisch plausibel, daß ein Glied von der angegebenen Gestalt nicht auftreten kann, da dieses ja mit verschwindender elektrischer Feldstärke endlich bleibt und also wegen des Faktors $\sin (\mathfrak{E}\mathfrak{H})$ ein beliebig kleines elektrisches Feld auf die Energie der Quantenzustände einen beträchtlichen Einfluß haben könnte.

Auf die Festlegung der Quantenbedingungen für die relativistische Keplerbewegung soll hier nicht eingegangen werden, ebensowenig auf die Frage der Intensitäten der Linien, die nach (20) zu erwarten sind, und die auf Grund der Kenntnis des Bewegungsverlaufs korrespondenzmäßig ermittelt werden können.

Die adiabatische Transformation der Keplerellipse in die harmonische Ellipse.

Von **Harald Geppert** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1924.)

Es wird zunächst gezeigt, wie verschiedene Quantenzustände eines bedingt-periodischen Systems adiabatisch ineinander transformiert werden können. Genau ausgeführt wird die Transformation der Kepler- in die harmonische Ellipse durch strenge Integration und Quantelung der Anfangs-, der End-, und einer gewissen Zwischenbewegung, die durch das Verschwinden der Diskriminante charakterisiert ist, sowie durch Behandlung der anschließenden Zustände. Gefunden wird ein völlig einheitlicher Übergang in den die Bahn bestimmenden Perioden, wie ihn die Figuren zeigen.

§ 1. Die mechanische Transformation stationärer Zustände. Das Bohrsche Beispiel. Die Adiabatenhypothese stellt an ihre Spitze den Satz, daß die Bewegung eines beliebigen Atomsystems in den stationären Quantenzuständen durch Anwendung der gewöhnlichen Mechanik berechnet werden kann, nicht nur unter konstanten äußeren Bedingungen, sondern auch während einer unendlich langsamen, gleichmäßigen, d. h. adiabatischen Veränderung derselben, wie sie etwa durch die stetige Variation eines freien Parameters erreicht wird. Eine solche adiabatische Transformation ist dadurch charakterisiert, daß während ihres Verlaufes gewisse Funktionen der Koordinaten $q_\varkappa$, in denen die Hamiltonsche Differentialgleichung des Systems separierbar wird, und der Impulse $p_\varkappa$ unverändert bleiben, die diesetwegen als „adiabatische Invarianten" bezeichnet werden. Zu den letzteren zählen in der Hauptsache die Phasenintegrale, solange die vorausgesetzte bedingt-periodische Bewegung nicht entartet.. Setzen wir also:

$$J_\varkappa = \oint p_\varkappa . d q_\varkappa \quad (\varkappa = 1 \ldots f), \tag{1}$$

so lauten die adiabatisch invarianten Quantenbedingungen:

$$J_\varkappa = n_\varkappa . h, \tag{2}$$

wo $n_\varkappa$ ein System positiver ganzer Zahlen bedeutet.

Eine einfache Zusammenfassung erfahren diese Bedingungen in dem Falle, daß wir es mit einem System von mehreren Freiheitsgraden zu tun haben, in dem die Bewegung für jeden Freiheitsgrad unabhängig von den Anfangsbedingungen einfach-periodisch ist, so daß

das Gesamtsystem eine Periode σ hat[1]). Gibt dann $\varkappa_\nu$ an, wie oft die Periode der νten unabhängigen Koordinate q_ν in der Gesamtperiode σ enthalten ist, so ist:

$$J = \oint\limits_{(\sigma)} (p_1 d q_1 + p_2 d q_2 + \cdots + p_f d q_f)$$
$$= \varkappa_1 J_1 + \varkappa_2 J_2 + \cdots + \varkappa_f J_f = (\varkappa_1 n_1 + \cdots + \varkappa_f n_f) h = n h. \qquad (3)$$

Gestattet das betrachtete System in einer unendlichen stetigen Mannigfaltigkeit von Koordinatensystemen eine Variablenseparation — was fast durchweg der Fall ist —, so ist klar, daß die eine Bedingung (3) stets in irgend einem der möglichen Koordinatensysteme äquivalent ist mit der Gesamtheit der Bedingungen (2), so daß für ein solches periodisches System, ähnlich wie für ein einfach-periodisches, die eine Quantenbedingung (3) ausreichend zur Festlegung der Bewegung ist, wie ja bekanntlich auch die Energie sich in diesem Falle allein durch die Größe J ausdrücken läßt. Erfolgt eine adiabatische Transformation dieses periodischen Systems so, daß das System in jedem Augenblick streng periodisch und vom selben Typ wie das ursprüngliche System ist, so ist J die adiabatische Invariante desselben[2]).

Ein periodisches System der betrachteten Art ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Lösung des Problems der mechanischen Transformation der Quantenzustände ineinander, das in folgendem besteht[3]): Es sei uns vorgelegt ein gequanteltes bedingt-periodisches System, das zu den Quantenzahlen $n_1 \ldots n_f$ gehört; wir stellen uns die Frage, ob es möglich sei, diesen Quantenzustand in den zu den Zahlen $n'_1 \ldots n'_f$ gehörigen überzuführen, ohne die unstetigen Übergänge der klassischen Quantentheorie anzunehmen, sondern allein durch stetige adiabatische Veränderung des Zustandes nach den Gesetzen der gewöhnlichen Mechanik. Daß ein solcher stetiger Übergang zwischen zwei auseinanderliegenden Quantenbahnen theoretisch von hohem Interesse ist, ist schon daraus klar, daß es erst eine adiabatische Transformation ermöglicht, die Energiedifferenz zwischen zwei Quantenzuständen zu bestimmen[4]). Denn erst dann, wenn es auf dem indirekten Wege einer adiabatischen, nach den Grundgesetzen der klassischen Mechanik behandelbaren Überführung gelungen ist, eine Quantenbahn in eine andere zu transformieren, ist es möglich, die Energiedifferenz der

---

[1]) Vgl. Niels Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren, S. 29, 30, 1923.

[2]) Ebenda, S. 14, 1923.

[3]) Ebenda, S. 32.

[4]) Vgl. Bohr, ZS. f. Phys. 13, 133, 1923.

beiden Bahnen auf klassischem Wege zu bestimmen, was die Quantentheorie ohne Einführung des Adiabatenprinzips zu leisten nicht imstande ist.

Wir können uns nach dem Vorangehenden eine derartige mechanische Transformation zweier Quantenzustände eines bedingt-periodischen Systems etwa folgendermaßen ausgeführt denken:

1. Wir führen das gegebene bedingt-periodische System A, dessen Quantenzahlen $n_i^{(a)}$ $(i = 1 \dots f)$ sind, stetig in ein periodisches System B der oben besprochenen Art über, das nicht nur die Bedingung (3), sondern auch in dem Koordinatensysteme, in dem die Übergangsbewegung separierbar ist, die weitergehenden Gleichungen (2) erfüllt, und dessen Quantenzahlen $n_i^{(b)}$, dessen Periodenzahlen $\varkappa_i^{(b)}$ sind. Während dieser Transformation bleiben, sofern sie nur über bedingt-periodische Bewegungen führt, die Quantenzahlen $n_i^{(a)}$ invariant, so daß zufolge dem Adiabatenprinzip $n_i^{(b)} = n_i^{(a)}$ ist.

2. Wir transformieren B in ein System C derselben Art, für das nunmehr: $n = \sum_{j=1}^{f} \varkappa_j^{(b)} n_j^{(b)}$ als adiabatische Invariante erhalten geblieben, das System der Zahlen $n_i^{(b)}$ dagegen in das System $n_i^{(c)}$ übergeführt worden ist. Bei diesem Übergang bleiben nicht die einzelnen Phasenintegrale $J_1 \dots J_f$, sondern nur die Quantengröße $J = h \, . \sum_{j=1}^{f} \varkappa_j^{(b)} n_j^{(b)}$ ungeändert; denn die Transformation von B auf C führt über lauter periodische Systeme derselben Art, die Bewegung ist also in jedem Augenblick periodisch und entartet, mithin von einer adiabatischen Invarianz der einzelnen Phasenintegrale $J_\varkappa$ keine Rede.

3. C wird in ein neues periodisches System D übergeleitet, dessen Periodenzahlen $\varkappa_i^{(d)} \neq \varkappa_i^{(b)}$, dessen Quantenzahlen $n_i^{(d)} = n_i^{(c)}$ dagegen während der adiabatischen Transformation über im allgemeinen bedingt-periodische Systeme erhalten geblieben sind.

4. Das periodische System D wird in ein ebensolches E mit den gleichen Periodenzahlen übergeführt, so daß seine Quantengröße $\sum_{d=1}^{f} n_j^{(d)} \varkappa_j^{(d)}$ erhalten bleibt, dagegen $n_i^{(e)} \neq n_i^{(d)}$ ist.

5. E wird adiabatisch durch unperiodische Bahnen, d. h. bei konstanten $n_i^{(e)}$ in ein periodisches System der Qualität B — es sei F — transformiert, das nun

6. seinerseits in das dem ursprünglichen System A entsprechende G sich überleiten läßt.

Das Resultat der gesamten Transformation ist dann die Überführung des ursprünglichen Quantenzahlensatzes $n_i^{(a)}$ für das System A

in den neuen $n_i^{(g)}$ durch eine kontinuierliche Reihe stetiger Übergänge. Das Schema des ganzen Transformationsverlaufs hat folgende Gestalt:

A: Bedingt-periodisch: $n_i^{(a)}$		G: Bedingt-periodisch: $n_i^{(g)} = n_i^{(f)}$; $\{n_i^{(g)} = n_i^{(f')}\}$
↓		↑
B: Periodisch: $n_i^{(b)} = n_i^{(a)}$; $\varkappa_i^{(b)}$		$\{F'$: Periodisch: $n_i^{(f')}$; $\varkappa_i^{(f')} = \varkappa_i^{(f)}$; $\Sigma \varkappa_i^{(f')} n_i^{(f')} = \Sigma \varkappa_i^{(f)} n_i^{(f)}\}$
↓		↑
C: Periodisch: $n_i^{(c)}$; $\varkappa_i^{(c)} = \varkappa_i^{(b)}$; $\Sigma \varkappa_i^{(b)} n_i^{(b)} = \Sigma \varkappa_i^{(c)} n_i^{(c)}$		F: Periodisch: $n_i^{(f)} = n_i^{(e)}$; $\varkappa_i^{(f)} = \varkappa_i^{(b)}$
↓		↑
D: Periodisch: $n_i^{(d)} = n_i^{(c)}$; $\varkappa_i^{(d)}$	⟶	E: Periodisch: $n_i^{(e)}$; $\varkappa_i^{(e)} = \varkappa_i^{(d)}$; $\Sigma \varkappa_i^{(d)} n_i^{(d)} = \Sigma \varkappa_i^{(e)} n_i^{(e)}$

Die durch die Transformation vorgeschriebenen Beziehungen sind die folgenden zwei:

$$\Sigma \varkappa_i^{(b)} n_i^{(a)} = \Sigma \varkappa_i^{(b)} n_i^{(c)}; \quad \Sigma \varkappa_i^{(d)} n_i^{(c)} = \Sigma \varkappa_i^{(d)} n_i^{(g)}. \tag{4}$$

Dies sind zwei Gleichungen, aus denen sich bei vorgegebenen $n_i^{(a)}$ und $n_i^{(g)}$ die ganzen Zahlen $n_i^{(c)}$ bestimmen lassen müssen. Letzteres ist sicher möglich, wenn die Anzahl der $n_i^{(c)} \geqq 3$ ist. Ist dies aber nicht der Fall, so muß zwischen F und G ein weiteres System F' mit den Periodenzahlen $\varkappa_i^{(f')} = \varkappa_i^{(f)} = \varkappa_i^{(b)}$ eingeschaltet werden, so daß jetzt drei Relationen zu erfüllen sind:

$$\Sigma \varkappa_i^{(b)} n_i^{(a)} = \Sigma \varkappa_i^{(b)} n_i^{(c)}; \; \Sigma \varkappa_i^{(d)} n_i^{(c)} = \Sigma \varkappa_i^{(d)} n_i^{(e)}; \; \Sigma \varkappa_i^{(b)} n_i^{(e)} = \Sigma \varkappa_i^{(b)} n_i^{(g)}, \tag{5}$$

die drei Bedingungen für die ganzen Zahlen $n_i^{(c)}$ und $n_i^{(e)}$, also stets auflösbar sind, wenn der Freiheitsgrad $\geqq 2$ ist. Nur im Falle eines einzigen Freiheitsgrades versagt naturgemäß die ganze Methode. Es kann natürlich unter Umständen bei vorgelegten Quantenzahlensätzen $n_i^{(a)}$ und $n_i^{(g)}$ der Fall eintreten, daß mehrere Etappen des geschilderten Überganges überflüssig werden.

Ein prinzipiell wichtiger Punkt muß hier noch zur Sprache gebracht werden, der die adiabatische Invarianz der Phasenintegrale während der Transformation betrifft; wir haben schon erwähnt, daß diese allein Geltung hat, falls die Transformation nur über bedingt-periodische Systeme führt. Nun ist z. B. beim Übergang $C \rightarrow D$ sowohl die Anfangs- wie die Endbahn entartet, die adiabatische Invarianz somit gefährdet. In der Tat läßt sich zeigen, daß in der Umgebung eines periodischen Systems die Phasenintegrale im allgemeinen nicht invariant sind, sondern, wenn der Störungseinfluß klassisch berechnet wird, der

Störung proportionale Änderungen erleiden. Es sind nun zwei Fälle möglich:

1. Die durch die Gleichungen $J_\varkappa = n_\varkappa h$ gegebenen Zahlen $n_\varkappa$ sind beim periodischen Ausgangssystem keine ganzen Zahlen, was durchaus eintreten kann, da bei diesem nur die Größe $J = \Sigma J_i \varkappa_i$ quantenmäßig festgelegt ist. Dies ist nach der Terminologie von Born-Heisenberg[1]) der Fall der eigentlichen Entartung. Durch ein Zusatzfeld wird die Bahn bedingt-periodisch, die $J_\varkappa$ werden Quantengrößen, die $n_\varkappa$ müssen ganze Zahlen werden, was nur auf dem Wege eines plötzlichen unstetigen Überganges möglich ist. Das Adiabatenprinzip versagt in diesem Falle.

2. Die durch (2) definierten Zahlen $n_\varkappa$ sind bereits im Ausgangssystem ganze Zahlen; die $J_\varkappa$ haben also Quantenwerte. In der Entwicklung nach dem Störungsfeld erhalten die $J_\varkappa$ Störungen, die diesem Felde proportional sind[2]). Da sie aber nur um ganze Vielfache von h sich ändern dürfen, müssen die $n_\varkappa$ — wenn anders die Entwicklung nach dem Zusatzfeld einen Sinn haben soll — ungeändert bleiben, d. h. die Phasenintegrale sind invariant. Diese Bedingung ist gerade bei unserer Annahme über die periodischen Systeme B, C, D, E, F, F' erfüllt, somit bleibt jedesmal die adiabatische Invarianz der Phasenintegrale, wie oben angenommen wurde, ungestört.

Ein zweiter Einwand betrifft die Invarianz im Verlaufe der Transformationsbewegung selbst. Greifen wir etwa den Übergang $C \rightarrow D$ heraus, während dessen die ursprünglichen Periodenzahlen $\varkappa_i^{(b)}$ in die neuen $\varkappa_i^{(d)}$ übergeleitet werden. Dann ist klar — und wir werden es im folgenden an einem Beispiel beweisen —, daß der Übergang der ursprünglichen Periodenzahlen in die neuen stetig erfolgt. Dabei kommt der Fall vor — streng genommen sogar unendlich oft —, daß zwischen den $\varkappa_i$ eine lineare ganzzahlige Relation $\Sigma m_i \varkappa_i = 0$ entsteht, das System also streng periodisch, d. h. entartet wird. Diese Entartung bezeichnet Born als eine zufällige; sie stört die adiabatische Invarianz der Phasenintegrale nicht; diese haben vor und nach der Entartung Quantenwerte, die sie auch während des Bestehens der Kommensurabilität beibehalten. Dies ist in gewissem Sinne selbstverständlich, da sonst der Begriff einer adiabatischen Invarianz in sich unmöglich wäre.

Als konkretes Beispiel einer zyklischen Transformation wählt Bohr[3]) die Überleitung einer in Polarkoordinaten gequantelten Kepler-

[1]) ZS. f. Phys. **14**, 44, 1923.

[2]) Bohr, Linienspektren, S. 31f.

[3]) Ebenda, S. 32f.



ellipse, die das Elektron des Wasserstoffatoms um den Kern beschreibt, mit den Quantenzahlen: $n_1 = m$, $n_2 = n - m$ in eine ebensolche mit den Zahlen $n'_1 = m'$; $n'_2 = n + m - m'$. Anfangs- und Endbahn sind also bei dieser Voraussetzung Ellipsen, bei denen, da, was an und für sich nicht notwendig, aber für die Forderung der adiabatischen Invarianz der Phasenintegrale nach dem oben Gesagten unerläßlich ist, zwei Quantenzahlen angenommen werden, auch die Exzentrizität quantenmäßig festgelegt ist. Diese besonderen Keplerellipsen sind für die Transformation keine Spezialisierung, da sie aus jeder vorgegebenen, wie üblich nur durch eine Quantenbedingung festgelegten Brennpunktsellipse durch eine adiabatische Transformation, etwa mittels eines entfernten zweiten, schwach attrahierenden Zentrums hervorgebracht werden können. Hier entspricht das Ausgangssystem bereits dem oben mit B bezeichneten, da es periodischen Charakter trägt. Die Bedingung (3) zerfällt nach der Voraussetzung in die zwei Gleichungen:

$$J_r = mh; \quad J_\varphi = (n - m)h. \tag{6}$$

Den Übergang in das System C können wir uns im vorliegenden Falle ersparen. Als System D wählen wir eine quasi-elastische Ellipse, in die das anfangs die Keplerellipse beschreibende Elektron durch allmähliche Abänderung des Newtonschen in das quasi-elastische Feld übergeführt wird. Am Schlusse dieser Transformation ist $\varkappa_r = 2$, $\varkappa_\varphi = 1$ geworden, die Phasenintegrale sind während der Bewegung erhalten geblieben, mithin ist:

$$n_1^{(d)} = m; \quad n_2^{(d)} = n - m$$

und

$$J = \{2 . m + 1 . (n - m)\} h = (n + m) h$$

die Quantengröße der Ellipse D. Diese läßt sich weiter durch passend bestimmte Störungen der rechtwinkligen Kraftkomponenten nach Art der Lissajousfiguren in einen elastischen Kreis E überführen, für den die adiabatische Invariante J die gleiche sein muß wie für D, so daß: $n_1^{(e)} = 0$, $n_2^{(e)} = n + m$ ist. Durch nun erfolgende Abänderung des elastischen Anziehungsgesetzes in das Newtonsche geht der elastische in einen Keplerkreis F über, bei welcher Transformation J_r und J_φ invariant bleiben. Schließlich erfolgt die Transformation der Bahn F auf eine gewöhnliche Keplerellipse, wobei $J = (n + m) h$ erhalten bleibt und die Quantenzahlen n_r und n_φ nur der Bedingung unterliegen, daß: $n_r + n_\varphi = n + m$ ist. Damit ist die Überleitung der einen Quantenbahn in eine andere derselben Art auf stetigem Wege geleistet.

So einfach eine derartige zyklische Transformation sich auch beschreiben läßt, so bietet sie doch der eingehenden theoretischen Betrachtung und Rechnung nicht geringe Schwierigkeiten dar, die



andererseits zwecks einer strengen Begründung der gezogenen Folgerungen überwunden werden müssen. Wir werden daher im folgenden versuchen, das Bohrsche Beispiel, wenigstens in seinem ersten Teile, möglichst weitgehend analytisch zu verfolgen, wobei wir uns auf den Übergang $B \rightarrow D$, d. h. der Kepler- in die quasi-elastische Ellipse beschränken werden, da gerade diese Überleitung die meisten begrifflichen Schwierigkeiten in sich faßt.

§ 2. Grundgleichungen. Es sei vorgelegt ein Attraktionszentrum — im folgenden als Kern bezeichnet —, dessen Attraktionsfeld wir durch irgendwelche kontinuierliche Eingriffe beliebig, aber stetig abändern können. Um diesen Kern laufe ein seiner Anziehung unterliegendes Elektron der Masse m und der Ladung e, dessen Reaktionswirkung auf den Kern zu vernachlässigen ist. Am Anfang der Bewegung soll das herrschende Potential das Newtonsche α/r sein, wo α die Feldkonstante bedeutet; das Elektron beschreibt dann eine geschlossene Keplerellipse mit dem Kern als Brennpunkt. Sodann lassen wir zum herrschenden Felde unter gleichzeitiger, jedoch noch beliebiger Änderung von α ein Zusatzpotential βr^2 treten, das elastischen Charakter trägt, und dessen Konstante β unendlich langsam, d. h. adiabatisch, anwachsen möge. Das Elektron wird dann seine Anfangsbahn verlassen und eine ungeschlossene Störungsbahn beschreiben. Schließlich lassen wir α immer weiter ab-, β hingegen zunehmen, bis am Ende der Bewegung lediglich das quasi-elastische Feld zurückbleibt, in dem das Elektron eine geschlossene harmonische Ellipse mit dem Kern als Mittelpunkt zeichnet.

Man könnte sich den beschriebenen Transformationsvorgang etwa dadurch ausgeführt denken, daß man mittels von außen zugeführter räumlich elektrischer Ladungen um den Kern eine das Elektron einschließende kugelsymmetrische Raumladung legt, die sich langsam vergrößert, dadurch aber das Elektron quasi-elastisch an den Kern bindet und gleichzeitig die Newtonsche Bindung aufhebt, so daß ein dem Thomsonschen Atommodell ähnliches System hervorgeht.

Wir legen der Rechnung Polarkoordinaten r, φ zugrunde. Dann ist:

$$L = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2); \quad \Phi = \frac{\alpha}{r} + \beta r^2, \tag{1}$$

also die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen:

$$m\ddot{r} - mr\dot{\varphi}^2 - \frac{\alpha}{r^2} + 2\beta r = 0; \quad \frac{d}{dt}(mr^2\dot{\varphi}) = 0, \tag{2}$$

$$mr^2\dot{\varphi} = p = \text{const}, \tag{3}$$

$$m\ddot{r} - \frac{p^2}{m}\cdot\frac{1}{r^3} - \alpha\cdot\frac{1}{r^2} + 2\beta r = 0. \tag{4}$$

p ist der konstante Drehimpuls. Aus (4) ist r als Funktion von t zu bestimmen, wenn für α, β beliebige, langsam monoton veränderliche Zeitfunktionen eingesetzt werden. Diese Aufgabe ist sehr wenig erfolgverheißend, da schon der Fall, daß α und β konstant sind, auf große Schwierigkeiten stößt. Der nächstliegende Lösungsweg in der Behandlung von (4) ist daher der, ein Integral dieser Gleichung bei konstantem α und β zu suchen, die entstehende Bahnkurve in ihrer Abhängigkeit von α und β zu diskutieren und die ganze gesuchte Übergangsbahn als die Sukzession aller dieser für verschiedene Wertepaare α, β gefundenen Kurven zusammenzusetzen. Jede der zu einem Wertepaar α, β gehörigen Bahnen ist dann als gültig für ein gewisses, über längere Zeit sich ausdehnendes Bewegungsstadium anzusehen, da die Transformation adiabatisch unendlich langsam erfolgt. Allerdings ist diese Methode nur als ein Näherungsverfahren anzusehen, das eine einheitliche Behandlung der ganzen Transformation nicht zuläßt.

Unter Annahme eines konstanten α, β läßt sich (4) integrieren und ergibt die Energiegleichung:

$$\frac{m}{2}\dot{r}^2 + \frac{p^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2} + \frac{\alpha}{r} + \beta r^2 = E, \tag{5}$$

wobei E für je ein Stadium der Bewegung konstant, aber mit α und β ebenfalls veränderlich ist. Am Anfang der Bewegung ($\beta = 0$) ist E bekanntlich negativ, am Schlusse ($\alpha = 0$) nach (5) wesentlich positiv, ist also im Verlaufe der Transformation einmal durch den Wert Null gegangen. (5) gibt aufgelöst:

$$dt = \frac{r\,.\,dr}{\sqrt{-\frac{2\beta}{m}r^4 + \frac{2E}{m}r^2 - \frac{2\alpha}{m}r - \frac{p^2}{m^2}}}. \tag{6}$$

Die Bewegung ist limitiert durch die Bedingung der Realität der zuletzt auftretenden Quadratwurzel, danach ist stets:

$$-\frac{2\beta}{m}\left(r^4 - \frac{E}{\beta}r^2 + \frac{\alpha}{\beta}r + \frac{p^2}{2m\beta}\right) \geqq 0.$$

Nun ist gemäß der Definition als Feldkonstanten eines anziehenden Zentrums:

$$\alpha < 0; \quad \beta > 0, \tag{7}$$

also muß r die Bedingung erfüllen:

$$r^4 - \frac{E}{\beta}r^2 + \frac{\alpha}{\beta}r + \frac{p^2}{2m\beta} \leqq 0, \tag{8}$$

liegt also zwischen zwei positiven Wurzeln des linksseitigen Ausdrucks, auf deren Untersuchung es mithin zunächst ankommt. Wir lösen die biquadratische Gleichung:

$$r^4 - \frac{E}{\beta}\cdot r^2 + \frac{\alpha}{\beta}r + \frac{p^2}{2m\beta} = 0, \tag{9}$$

deren Wurzeln r_0, r_1, r_2, r_3 seien, in der aus der Algebra geläufigen Weise[1]). Ihre kubische Resolvente lautet:

$$z^3 - \frac{2E}{\beta} z^2 + \frac{mE^2 - 2\beta p^2}{m\beta^2} \cdot z - \frac{\alpha^2}{\beta^2} = 0 \tag{10}$$

mit den Wurzeln z_1, z_2, z_3. Durch die Tschirnhausen-Transformation:

$$z = u + \frac{2E}{3\beta}$$

geht (10) über in:

$$\left.\begin{array}{c} u^3 + au + b = 0; \\ a = \dfrac{-(mE^2 + 6\beta p^2)}{3m\beta^2}; \quad b = \dfrac{2mE^3 - 36E\beta p^2 - 27m\alpha^2\beta}{27m\beta^3}. \end{array}\right\} \tag{11}$$

Die Diskriminante dieser Gleichung und damit von (9) ist:

$$\begin{aligned} D &= -108\left(\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}\right) \\ &= \frac{1}{m^3\beta^5}(8m^2E^4p^2 + 4m^3\alpha^2E^3 - 32m\beta E^2p^4 \\ &\quad - 27m^3\beta\alpha^4 - 72m^2\alpha^2\beta Ep^2 + 32\beta^2p^6). \end{aligned} \tag{12}$$

Das Vorzeichen dieser Größe ist das der letzten Klammer. Setzen wir:

$$u_1 = \sqrt[3]{-\frac{b}{2} + \frac{1}{6}\sqrt{-\frac{D}{3}}}; \quad u_2 = \sqrt[3]{-\frac{b}{2} - \frac{1}{6} \cdot \sqrt{-\frac{D}{3}}}, \tag{13}$$

und bezeichnet ε die dritte Einheitswurzel:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(1 \pm i\sqrt{3}),$$

so lauten die Lösungen von (11) bzw. (10):

$$\left.\begin{array}{l} u = u_1 + u_2; \quad u = \varepsilon u_1 + \varepsilon^2 u_2; \quad u = \varepsilon^2 u_1 + \varepsilon u_2; \\ z_1 = u_1 + u_2 + \dfrac{2E}{3\beta}; \; z_2 = \varepsilon u_1 + \varepsilon^2 u_2 + \dfrac{2E}{3\beta}; \; z_3 = \varepsilon^2 u_1 + \varepsilon u_2 + \dfrac{2E}{3\beta} \end{array}\right\} \tag{14}$$

und daraus endlich die Wurzeln von (9):

$$\left.\begin{array}{ll} r_0 = \dfrac{1}{2}(\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2} + \sqrt{z_3}); & r_1 = \dfrac{1}{2}(\sqrt{z_1} - \sqrt{z_2} - \sqrt{z_3}); \\ r_2 = \dfrac{1}{2}(-\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2} - \sqrt{z_3}); & r_3 = \dfrac{1}{2}(-\sqrt{z_1} - \sqrt{z_2} + \sqrt{z_3}). \end{array}\right\} \tag{15}$$

Diese Wurzeln sind uns also bekannt, und damit wäre es prinzipiell möglich, die Beziehung (6) auf die Summe aus einem elliptischen Differential dritter und einem erster Gattung zu reduzieren. Dies

[1]) Vgl. etwa H. Weber, Lehrbuch der Algebra, I, S. 135 f. Braunschweig 1912.

wird durch die ungeheuren auftretenden Komplikationen praktisch unausführbar, so daß wir gezwungen sind, zu Reihenentwicklungen zu greifen.

Im Anfang der Bewegung hat (9) nur zwei, am Schluß vier reelle Wurzeln, mithin ist die Diskriminante der Anfangsbewegung negativ, die der Endbewegung positiv, so daß sie in der Zwischenbewegung einmal den Wert Null annehmen muß; es wird sich zeigen, daß gerade in diesem Moment eine Integration der Bewegung mittels elementarer Funktionen möglich ist. Wir sind somit in der Lage, drei Stadien der Transformation mit den anschließenden Bewegungen zu verfolgen. Die Anfangs-, die Endbahn und die Bahn für den Fall der verschwindenden Diskriminante.

§ 3. Die Entwicklung der Anfangsbewegung. In der Anfangsbewegung ist $\beta = 0$, so daß die Gleichung § 2 (9) lautet:

$$r^2 - \frac{\alpha}{E} r - \frac{p^2}{2 m E} = 0; \qquad r = \frac{\alpha}{2 E} \pm \frac{1}{2 E} \cdot \sqrt{\alpha^2 + \frac{2 E p^2}{m}}. \tag{1}$$

Diese beiden Wurzeln müssen, damit die Bewegung in einer Ellipse erfolge, reell sein, d. h. es ist

$$m \alpha^2 + 2 E p^2 > 0. \tag{2}$$

E ist negativ und somit bildet (2) eine wirklich restringierende Bedingung für den Drehimpuls.

Wir lassen nun den adiabatischen Zusatz des elastischen Feldes βr^2 erfolgen. Im Beginn der Transformation wird β so klein sein, daß eine Entwicklung nach dieser Größe eingeleitet werden kann und wir eine störungsrechnerische Behandlung der Bewegung vornehmen können. Wir werden dazu zwei Wege einschlagen: 1. Die störungstheoretische Methode von Born-Pauli und 2. eine direkte Entwicklung der Bewegungsgleichung nach β.

I. Die Energie der ungestörten Anfangsbewegung ist bekanntlich:

$$E_0 = - \frac{2 \pi^2 m \alpha^2}{J^2}, \tag{3}$$

wobei

$$J = J_1 + J_2 = \oint p_r \, d r + \oint p_\varphi \, d \varphi = \oint p_r \, d r + 2 \pi p \tag{4}$$

ist und J die einzige quantenmäßig festzulegende Größe ist. Wir erwähnen noch die Beziehungen für die Achse und Exzentrizität der Ausgangsellipse:

$$a = - \frac{J^2}{4 \pi^2 m \alpha}; \qquad \varepsilon^2 = \frac{J^2 - J_2^2}{J^2}.$$

Die Energie der gestörten Bewegung ist in erster Näherung:

$$E = E_0 + \beta \overline{r^2};$$

es ist aber, wenn u die exzentrische Anomalie bedeutet:

$$r = a(1 - \varepsilon \cos u);$$

$$\overline{r^2} = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} a^2 (1 - \varepsilon \cos u)^3 \, du = \frac{a^2}{2}(2 + 3\varepsilon^2) = \frac{(5J^2 - 3J_2^2)J^2}{32\pi^4 m^2 \alpha^2},$$

also:

$$E = -\frac{2\pi^2 m \alpha^2}{J^2} + \beta \cdot \frac{J^2(5J^2 - 3J_2^2)}{32 m^2 \alpha^2 \pi^4}. \tag{5}$$

Daraus lassen sich die Grundschwingungszahlen des Systems berechnen:

$$\nu_1 = \frac{\partial E}{\partial J} = \frac{4\pi^2 m \alpha^2}{J^3} + \beta \frac{J(10J^2 - 3J_2^2)}{16 m^2 \alpha^2 \pi^4}; \tag{6}$$

$$\nu_2 = \frac{\partial E}{\partial J_2} = -\frac{3J^2 J_2}{16 m^2 \alpha^2 \pi^4} \beta.$$

ν_1 erhält einen positiven Zuwachs zum Ausgangswerte, die Umlaufsfrequenz wird also vergrößert, die Umlaufszeit des Elektrons in der Ellipse mithin verkleinert. Das Auftreten der zweiten Grundfrequenz ν_2 bedeutet, daß die ursprünglich feststehende Ellipse eine Periheldrehung nach Art der relativistischen Ellipse eingeht, deren Frequenz in erster Näherung proportional zu β, also klein ist. Über die weiteren Änderungen der Bahn gibt uns diese Betrachtung keine Auskunft, daher wir zu einem direkteren Verfahren greifen, das auch ohne größere Schwierigkeiten zu höheren Näherungen führt.

II. Wir haben in den vorangehenden Gleichungen vorausgesetzt, daß in der Anfangsbewegung α konstant bleiben und nur β langsam wachsen sollte. Da aber in der Endbewegung $\alpha = 0$ sein soll, ist dies nur als eine erste Approximation anzusehen, α muß an einer Stelle der Übergangsbahn abzunehmen beginnen; als einfachstes Änderungsgesetz legen wir, wenigstens für den Beginn der Bewegung, das lineare zugrunde:

$$\alpha = \alpha_0 + n\beta, \tag{7}$$

wo α_0 der Wert von α für die Ausgangsellipse, n eine positive Konstante der Dimension $[l^3]$ bedeutet. Weiterhin können wir uns für hinreichend kleine β die Energie E der augenblicklichen Bewegung in der Form entwickelt denken:

$$E = E_0 + E_1\beta + E_2\beta^2 + \cdots. \tag{8}$$

Es kommt uns zunächst darauf an, die Ausdrücke für E_1 und E_2 zu finden. Dazu stellen wir die Phasenintegrale auf. Deren erstes lautet:

$$J_1 = \oint m \dot{r}\, dr = m \oint \frac{dr}{r} \sqrt{-\frac{2\beta}{m} r^4 + \frac{2E}{m} r^2 - \frac{2\alpha}{m} r - \frac{p^2}{m^2}}. \quad (9)$$

Wir entwickeln die Quadratwurzel nach β:

$$\sqrt{\left(\frac{2E_0}{m} r^2 - \frac{2\alpha_0}{m} r - \frac{p^2}{m^2}\right) + \beta\left(-\frac{2}{m} r^4 + \frac{2E_1}{m} r^2 - \frac{2n}{m} r\right) + \beta^2 \cdot \frac{2E_2}{m} r^2 + \cdots}$$

$$= \sqrt{\frac{2E_0}{m} r^2 - \frac{2\alpha_0}{m} r - \frac{p^2}{m^2}} + \beta \cdot \frac{-\frac{1}{m} r^4 + \frac{E_1}{m} r^2 - \frac{n}{m} r}{\sqrt{\frac{2E_0}{m} r^2 - \frac{2\alpha_0}{m} r - \frac{p^2}{m^2}}}$$

$$+ \beta^2 \cdot \left\{ \frac{\frac{E_2}{m} r^2}{\sqrt{\frac{2E_0}{m} r^2 - \frac{2\alpha_0}{m} r - \frac{p^2}{m^2}}} - \frac{(-r^4 + E_1 r^2 - n r)^2}{2m^2 \cdot \left(\sqrt{\frac{2E_0}{m} r^2 - \frac{2\alpha_0}{m} r - \frac{p^2}{m^2}}\right)^3} \right\} + \cdots$$

Setzen wir dies in (9) ein, so erhalten wir in abgekürzter Schreibung:

$$J_1 = J_1^0 + \beta J_1' + \beta^2 J_1'' + \cdots \quad (10)$$

und dabei ist nun:

$$\left.\begin{aligned} J_1^0 &= \sqrt{-2mE_0} \oint \frac{dr}{r} \sqrt{-r^2 + \frac{\alpha_0}{E_0} r + \frac{p^2}{2mE_0}} \\ &= -2\pi p - 2\alpha_0 \pi \sqrt{\frac{-m}{2E_0}} \end{aligned}\right\} \quad (10\,\mathrm{a})$$

und dies ist nach (4) nur die Auflösung von (3). Weiterhin wird:

$$J_1' = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{-m}{2E_0}} \cdot \left(-\frac{3}{8} \frac{\alpha_0 p^2}{mE_0^2} - \frac{5}{16} \frac{\alpha_0^3}{E_0^3} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_0 E_1}{E_0} - n\right). \quad (10\,\mathrm{b})$$

Nun muß wegen der vorausgesetzten und oben besprochenen adiabatischen Invarianz des Phasenintegrals

$$J_1 = J_1^0 \quad (11)$$

sein, mithin müssen die Größen $J_1', J_1'' \ldots$ verschwinden. Es gibt also (10 b) eine Gleichung zur Bestimmung von E_1, aus welcher folgt

$$E_1 = \frac{2E_0 n}{\alpha} + \frac{5\alpha_0^2}{8E_0^2} + \frac{3p_0^2}{4mE_0}. \quad (12)$$

Setzen wir hierin $n = 0$, d. h. lassen $\alpha = \alpha_0$ konstant, so wird (12) mit Beachtung von (3), (4) mit (5) identisch. Wir bemerken, daß, wie zu erwarten stand, E_1 positiv ist, und um so größere Werte erhält, je größer n, d. h. je stärker die Abnahme von α ist.

Schließlich ergibt eine längere Rechnung für J_1'' den Wert:

$$J_1'' = \frac{1}{4 E_0 \sqrt{-\frac{2 E_0}{m}}} \cdot 2\pi \Big(2\alpha_0 E_2 - \frac{2 E_0 n^2}{\alpha_0} - \frac{143\,\alpha_0^5}{256\,E_0^5} - \frac{45\,\alpha_0^3 p^2}{64\,m E_0^4} + \frac{21\,\alpha_0 p^4}{64\,m^2 E_0^3} + \frac{3\,n p^2}{m E_0} + \frac{5\,n\,\alpha_0^2}{2 E_0^2}\Big) \qquad (10\,c)$$

Es muß aber J_1'' aus dem gleichen Grunde verschwinden, wie oben J_1'. Dies gibt eine Gleichung zur Bestimmung von E_2, deren Lösung lautet:

$$E_2 = \frac{E_0 n^2}{\alpha_0^2} + \frac{143\,\alpha_0^5}{512\,E_0^5} + \frac{45\,\alpha_0^2 p^2}{128\,m E_0^4} - \frac{21\,p^4}{128\,m^2 E_0^3} - \frac{3\,n p^2}{2\,m\,\alpha_0 E_0} - \frac{5\,n\,\alpha_0}{4\,E_0^2}. \qquad (13)$$

Speziell folgt für konstantes α, d. h. $n = 0$:

$$E_2^{n=0} = \frac{143\,m^2\alpha_0^4 + 180\,m E_0\alpha_0^2 p^2 - 84\,E_0^2 p^4}{512\,m^2 E_0^5} = \frac{J^{0\,6}.(-143\,J^{0\,4} + 90\,J^{0\,2} J_2^{0\,2} + 21\,J_2^{0\,4})}{2^{14}\,m^5\alpha_0^6\pi^{10}}.$$

Damit ist es uns gelungen, den Wert der Energie bis auf Glieder dritter Ordnung zu ermitteln. Wir stellen den Ausdruck der Energie in den Phasenintegralen zusammen.

$$\begin{aligned} E = & -\frac{2\pi^2 m\alpha_0^2}{J^{0\,2}} + \beta\cdot\left\{\frac{5\,J^{0\,4}}{32\,\pi^4 m^2\alpha_0^2} - \frac{3\,J^{0\,2}J_2^{0\,2}}{32\,\pi^4 m^2\alpha_0^2} - \frac{4\,n m\pi^2\alpha_0}{J^{0\,2}}\right\} \\ & + \beta^2\cdot\Big\{-\frac{143\,J^{0\,10}}{2^{14}m^5\alpha_0^6\pi^{10}} + \frac{45\,J^{0\,8}J_2^{0\,2}}{2^{13}m^5\alpha_0^6\pi^{10}} - \frac{21\,J^{0\,6}J_2^{0\,4}}{2^{14}m^5\alpha_0^6\pi^{10}} \\ & + \frac{3\,n J^{0\,2}J_2^{0\,2}}{16\,m^2\pi^4\alpha_0^3} - \frac{5\,n J^{0\,4}}{16\,m^2\pi^4\alpha_0^3} - \frac{2\pi^2 m n^2}{J^{0\,2}}\Big\} + \cdots \end{aligned} \qquad (14)$$

Damit ergeben sich die Ausdrücke für die Grundschwingungszahlen des Systems:

$$\begin{aligned} \nu_1 = \frac{\partial E}{\partial J^0} = & \frac{4\pi^2 m\alpha_0^2}{J^{0\,3}} + \beta\cdot\left\{\frac{J^0(10\,J^{0\,2} - 3\,J_2^{0\,2})}{16\,\pi^4 m^2\alpha_0^2} + \frac{8\,n m\pi^2\alpha_0}{J^{0\,3}}\right\} \\ & + \beta^2\cdot\Big\{\frac{J^{0\,5}.(-715\,J^{0\,4} + 360\,J^{0\,2}J_2^{0\,2} + 63\,J_2^{0\,4})}{2^{13}m^5\alpha_0^6\pi^{10}} \\ & + n\,\frac{J^0(3\,J_2^{0\,2} - 10\,J^{0\,2})}{8\,m^2\pi^4\alpha_0^3} + n^2\,\frac{4\,m\pi^2}{J^{0\,3}}\Big\} + \cdots \\ \nu_2 = \frac{\partial E}{\partial J_2^0} = & -\beta\,\frac{3\,J^{0\,2}J_2^0}{16\,\pi^4 m^2\alpha_0^2} + \beta^2\Big\{\frac{J^{0\,6}J_2^0(45\,J^{0\,2} + 21\,J_2^{0\,2})}{2^{12}m^5\alpha_0^6\pi^{10}} \\ & + n\,\frac{3\,J^{0\,2}J_2^0}{8\,m^2\pi^4\alpha_0^3}\Big\} + \cdots \end{aligned} \qquad (15)$$

Man sieht aus diesen Ausdrücken, daß der Einfluß von n, d. h. der Abnahme von α, den wir in den Gleichungen (6) noch nicht berücksichtigt hatten, sich in erster Ordnung nur bei ν_1 in einer Verminderung der Frequenz bemerkbar macht, so daß sich hinsichtlich der letzteren das Anwachsen des elastischen und die Abnahme des Newtonschen Feldes kompensieren. Der Effekt auf die Periheldrehung äußert sich erst in der zweiten Ordnung in einer Verstärkung der schon an sich negativen Frequenz.

Wir gehen nunmehr an die Integration der Bewegungsgleichung. Diese lautet:

$$d\varphi = \frac{p}{m} \cdot \frac{dr}{r \cdot \sqrt{-\frac{2\beta}{m} r^4 + \frac{2E}{m} r^2 - \frac{2\alpha}{m} r - \frac{p^2}{m^2}}}$$

$$= \frac{p.dr}{m.r}\left[\frac{1}{\sqrt{\frac{2E_0}{m} r^2 - \frac{2\alpha_0}{m} r - \frac{p^2}{m^2}}} + \beta \frac{\frac{1}{m} r^4 - \frac{E_1}{m} r^2 + \frac{n}{m} r}{\left(\sqrt{\frac{2E_0}{m} r^2 - \frac{2\alpha_0}{m} r - \frac{p^2}{m^2}}\right)^3} + \cdots\right] \tag{16}$$

oder, integriert bis auf Glieder zweiter Ordnung:

$$\varphi = -\arcsin \frac{p^2 + m\alpha_0 r}{mr\sqrt{\alpha_0^2 + \frac{2E_0 p^2}{m}}}$$
$$+ \beta\left\{\frac{3\alpha_0 p}{4E_0^2\sqrt{-2mE_0}} \arcsin \frac{\alpha_0 - 2E_0 r}{\sqrt{\alpha_0^2 + \frac{2E_0 p^2}{m}}}\right.$$
$$\left. + \frac{p\left(4mE_0 r^2 - 7m\alpha_0 r - p^2 + \frac{8mn}{\alpha_0} E_0^2\right)}{8mE_0^2 . \sqrt{2mE_0 r^2 - 2m\alpha_0 r - p^2}}\right\} + \cdots \tag{17}$$

Das von β freie Glied stellt die Gleichung der schon oben besprochenen Ausgangsellipse vor. Weiterhin erkennt man in dem mit β multiplizierten arcsin die Existenz der Perihelverschiebung; diese muß dadurch zustande kommen, daß bei jedem vollen Zyklus der Koordinate φ der Term:

$$2\pi\beta \frac{3p\alpha_0}{4E_0^2\sqrt{-2mE_0}}$$

hinzutritt. Die räumliche Frequenz der Periheldrehung ist also:

$$\frac{4E_0^2 . \sqrt{-2mE_0}}{2p\alpha_0\beta} = \frac{-64\pi^6 m^3 \alpha_0^4}{3J^{05}J_2^0\beta} = \frac{\nu_1}{\nu_2}, \tag{18}$$

ein Resultat, das auch von der allgemeinen Theorie gefordert wird. Man sieht übrigens, daß das Vorzeichen der Perihelverschiebung negativ ist, d. h. es wird der maximale Abstand vom Kern wieder erreicht, bevor der Winkel φ einen ganzen Kreis vollendet hat. Offenbar zeigt sich hierin schon das beginnende Streben zur harmonischen Ellipse hin, bei der ja der maximale Abstand bereits erreicht wird, nachdem φ einen halben Kreis durchlaufen hat. Die zweite Näherung zeigt, daß sich die Periheldrehung auch in der zweiten Ordnung äußert, wie schon nach (15) zu erwarten steht. Interessant ist der Einfluß der Größe n auf die Bewegung, er äußert sich in einem, bei positivem Zeichen der Wurzel negativen, zu βn proportionalen Zusatz zu φ, d. h. in einer Verbreiterung der Bahnkurve.

Weiterhin wollen wir untersuchen, wie sich die Wurzeln der Gleichung § 2 (9), d. h. die Aphel- und Periheldistanz unter dem Einfluß des Zusatzfeldes ändern. Bezeichnen wir ihre Werte in der Ausgangsellipse mit $\bar{r}$, so setzen wir für die aus $\bar{r}$ hervorgehenden Wurzeln eine Entwicklung nach β an:

$$r = \bar{r} + c_1 \beta + c_2 \beta^2 + \cdots, \tag{19}$$

dann gibt die Substitution in die bestimmende Gleichung § 2 (9) für die Koeffizienten c_1, c_2 ... die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} -\bar{r}^4 + \bar{r}^2 E_1 + 2 E_0 \bar{r} c_1 - \alpha_0 c_1 - n \bar{r} = 0, \\ -4 \bar{r}^3 c_1 + E_2 \bar{r}^2 + 2 \bar{r} E_1 c_1 + E_0 c_1^2 + 2 E_0 \bar{r} c_2 - \alpha_0 c_2 - n c_1 = 0; \ \ldots \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Aus der ersten dieser Relationen folgt mit Beachtung der Definitionsgleichung (1) von $\bar{r}$:

$$\left.\begin{aligned} c_1 (2 E_0 \bar{r} - \alpha_0) &= \bar{r}^4 - E_1 \bar{r}^2 + n \bar{r} \\ = \bar{r} \left(\frac{3}{8} \frac{\alpha_0^3}{E_0^3} + \frac{1}{4} \frac{\alpha_0 p^2}{m E_0^2} - n\right) &+ \left(\frac{3}{16} \frac{\alpha_0^2 p^2}{m E_0^3} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^2 E_0^2} - \frac{n p^2}{m \alpha_0}\right); \\ c_1 &= \frac{3}{16} \frac{\alpha_0^3}{E_0^4} + \frac{1}{8} \frac{\alpha_0 p^2}{m E_0^3} - \frac{n}{2 E_0} \\ \pm \left(\frac{3}{16} \frac{\alpha_0^2}{E_0^4} - \frac{1}{16} \frac{p^2}{m E_0^3} - \frac{n}{2 \alpha_0 E_0}\right) &\sqrt{\alpha_0^2 + \frac{2 E_0 p^2}{m}}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Setzen wir das positive Zeichen der Wurzel, so erhalten wir c_1', gehörig zur Periheldistanz $\bar{r}_1$; das negative Zeichen der Wurzel dagegen gibt den zur Apheldistanz $\bar{r}_2$ gehörenden Wert c_1''. Es kommt uns auf das Vorzeichen dieser Koeffizienten an. Zunächst ist für $n = 0$, d. h. bei konstant gehaltenem α:

$$c_1^{n=0} = \frac{1}{16 m E_0^4} \left\{ (3 m \alpha_0^2 + 2 E_0 p^2) \alpha_0 \pm (3 m \alpha_0^2 - E_0 p^2) \sqrt{\alpha_0^2 + \frac{2 E_0 p^2}{m}} \right\} \tag{22}$$

Das erste Glied der Klammer ist negativ, wir beweisen, daß der ganze Bruch negativ ist. Dazu müssen wir zeigen, daß:

$$(3\,m\alpha_0^2 + 2\,E_0\,p^2)^2\,\alpha_0^2 > (3\,m\,\alpha_0^2 - E_0\,p^2)^2 \cdot \left(\alpha_0^2 + \frac{2\,E_0\,p^2}{m}\right),$$

d. h.
$$15\,E_0^2\,\alpha_0^2\,p^4 > 2\,\frac{E_0^3\,p^6}{m}; \quad \alpha_0^2 > \frac{2}{15}\,\frac{E_0\,p^2}{m},$$

eine Beziehung, die wegen (2) und da $E_0 < 0$ ist, vollkommen erfüllt ist. Es ist also $c_1^{n=0} < 0$, d. h. Perihel- und Apheldistanz nehmen ab, und da $|c_1''| > |c_1'|$, ist die Annäherung des Aphels an den Kern stärker als die des Perihels, kurz, die Bahnkurve zieht sich zusammen, was in gewissem Sinne selbstverständlich ist, da ja zum herrschenden Feld noch ein weiteres Attraktionspotential hinzukommt. In diesem Zusammenhange wird auch das oben erhaltene Resultat plausibel, daß die Umlaufsfrequenz für $n = 0$ vergrößert wird, was eine Folge der Bahnkontraktion ist. Ist $n \neq 0$, so tritt gemäß (21) zu $c_1^{n=0}$ der Term: $-\frac{n}{\alpha_0}\bar{r}$ hinzu, der positiven Zeichens ist, und daher dem Effekt des Zusatzfeldes entgegen wirkt. Für großes n werden beide Wurzeln vergrößert, und zwar die Apheldistanz mehr als die Periheldistanz, die Bahn dilatiert sich, weshalb auch ihre Umlaufsfrequenz in Übereinstimmung mit (15) abnimmt.

Das soeben abgeleitete Resultat, daß die Aphel- und Periheldistanz durch das Zusatzfeld bereits in erster Ordnung beeinflußt werden, widerspricht nicht dem Lagrange-Poissonschen Theorem von der säkularen Invarianz der Bahnachse. Es ist nämlich bei der gestörten Bewegung nicht mehr der einfache Zusammenhang zwischen den genannten Distanzen und der großen Achse gültig, der in der ungestörten Bahn gilt. Die gestörte Bahn ist ja, wie wir gezeigt haben, eine langsam rotierende Schleife von elliptischer Gestalt, wie sie in der später zu erläuternden Fig. 1 gezeichnet ist und wir haben zunächst den Sinn des Lagrangeschen Wortes „Achse“ festzustellen. Dazu denken wir uns in jedem Punkte der wahren Bahn die Oskulationsellipse bestimmt, d. h. die Ellipse, die in dem betrachteten Punkte mit der wahren Bahn Koordinaten und Geschwindigkeiten gemein hat. Betrachten wir die Gesamtheit der Oskulationsellipsen, die zu allen Punkten einer ganzen Bahnschleife gehören, dann zeigt sich, daß ihre großen Achsen eine kleine periodische Variation erleiden, deren Periode mit der der wahren Bahnschleife zusammenfällt. Das Lagrangesche Invarianztheorem besagt dann, daß, abgesehen von diesen kurzperiodischen Schwankungen, die Achsen der Oskulationsellipsen säkular invariant sind. Offenbar sagt daher der Satz nichts



aus darüber, wie sich die extremen Distanzen vom Kern in erster Ordnung ändern. Es ist sehr wohl möglich — und dieser Fall liegt gerade in unserm Beispiel vor —, daß sich sowohl die Perihel- wie die Apheldistanz verkleinert und trotzdem die „große Achse“, d. h. das Mittel über alle großen Achsen der Oskulationsellipsen der Bahnschleife, wie es nach Lagrange sein muß, in den ersten beiden Ordnungen unbeeinflußt bleibt. Perihel und Aphel liegen jetzt gar nicht auf der großen Achse.

Noch eine Bemerkung zum behandelten Fall! Die Diskriminante § 2 (12) ist für kleine β zufolge der Bedingung (2) negativ, die Gleichung § 2 (9) hat demnach im Anfange der Bewegung nur zwei reelle Wurzeln, für die wir oben die Entwicklungen abgeleitet haben:

$$r_1 = \bar{r}_1 + c_1'\beta + c_2'\beta^2 + \cdots; \qquad r_2 = \bar{r}_2 + c_1''\beta + c_2''\beta^2 + \cdots \tag{23}$$

Die beiden anderen Wurzeln sind konjugiert komplex und daher für die Bewegung belanglos.

§ 4. Der Fall $D = 0$. Über die nun folgende weitere Zwischenbewegung läßt sich zunächst allgemein sagen, daß man die Abhängigkeit zwischen α und β so zu wählen hat, daß die Diskriminante § 2 (12) der Bewegung negative Werte hat, solange E negativ ist; erst wenn

$$E > 0 \quad \text{und} \quad E^2 > \frac{2\beta p^2}{m} \tag{1}$$

geworden ist, darf D positiv werden, andernfalls würden nämlich sämtliche Wurzeln der Gleichung § 2 (9) konjugiert komplex, alsdann die in § 2 (6) auftretende Wurzel beständig imaginär, also eine Bewegung überhaupt unmöglich. Akzeptieren wir auf dem gesamten Transformationswege die lineare Abhängigkeit von α und β, und ist α_0 der Anfangswert von α, β_0 der Endwert von β, so gilt:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta n; \qquad \beta = \beta_0 + \frac{\alpha}{n}; \qquad n = -\frac{\alpha_0}{\beta_0} > 0. \tag{2}$$

Die Forderung, daß, mindestens solange $E^2 < \frac{2\beta p^2}{m}$ ist, die Diskriminante D negativ sein solle, läßt sich dann in einer Relation für α ausdrücken:

$$\begin{aligned} &8p^2.(mE^2 - 2p^2\beta_0)^2 - \frac{32}{n}p^4(mE^2 - 2p^2\beta_0).\alpha \\ &+ \left(4m^3E^3 - 72m^2Ep^2\beta_0 + \frac{32}{n^2}p^6\right).\alpha^2 \\ &- \frac{72}{n}m^2Ep^2.\alpha^3 - 27m^3\beta_0.\alpha^4 - \frac{27}{n}m^3.\alpha^5 < 0. \end{aligned} \tag{3}$$

Diese Beziehung kann nur für den ersten Teil der Bewegung erfüllt sein, da in der Endbewegung $\alpha = 0$ ist. Der Übergang führt also zu einer Stelle, an der $D = 0$ ist. Dies bedeutet, daß dann zwei der Wurzeln von § 2 (9) zusammenfallen, nämlich diejenigen, die bislang konjugiert komplex waren und jetzt zu reellen Werten übergehen. Die Bewegung ist in diesem Punkte streng integrierbar.

Wir nehmen also im folgenden an, es sei $D = 0$, oder nach § 2 (12):

$$\frac{b^2}{4} = -\frac{a^3}{27}; \quad -\frac{b}{2} = \sqrt{-\frac{a^3}{27}}; \quad \sqrt[3]{-\frac{b}{2}} = \sqrt{-\frac{a}{3}}, \tag{4}$$

wo a, b die in § 2 (11) angegebenen Ausdrücke repräsentieren. Dann ist daselbst nach (13) ff:

$$u_1 = u_2 = \sqrt[3]{-\frac{b}{2}} = \sqrt{-\frac{a}{3}} = \frac{1}{3\beta} \cdot \sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}$$

$$z_1 = \frac{2E}{3\beta} + \frac{2}{3\beta} \cdot \sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}; \quad z_2 = z_3 = \frac{2E}{3\beta} - \frac{1}{3\beta}\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}};$$

mithin lauten die Wurzeln von § 2 (9):

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{2}{3\beta}} \cdot \left\{\sqrt{E + \sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}} + 2\sqrt{E - \frac{1}{2}\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}}\right\}, \\ r_2 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3\beta}} \cdot \left\{\sqrt{E + \sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}} - 2\sqrt{E - \frac{1}{2}\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}}\right\}, \\ r_3 &= r_4 = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3\beta}} \cdot \sqrt{E + \sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Gemäß der definierenden Gleichung bestehen die Relationen:

$$\left.\begin{aligned} r_1 + r_2 + 2r_3 = 0; \quad 2r_1 r_2 r_3 + (r_1 + r_2) r_3^2 = -\frac{\alpha}{\beta}; \\ r_1 r_2 + 2(r_1 + r_2) r_3 + r_3^2 = -\frac{E}{\beta}; \quad r_1 r_2 r_3^2 = \frac{p^2}{2m\beta}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

die sich auch leicht an Hand der Ausdrücke (9) verifizieren lassen; r_1 und r_2 sind zwei positive reelle Wurzeln, denn die Realitätsbedingung: $E > \frac{1}{2}\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{Em}}$ ist mit (1) identisch und also eine wesentliche

Voraussetzung dafür, daß D verschwinden dürfe. Die Bewegungsgleichung des Elektrons lautet jetzt:

$$\left.\begin{aligned} d\varphi &= \frac{p}{m}\,\frac{dr}{r(r-r_3)\sqrt{\frac{2\beta}{m}}\cdot\sqrt{(r_1-r)(r-r_2)}}, \\ \varphi &= \frac{p}{r_3\sqrt{2m\beta}}\left\{-\frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}}\arcsin\frac{(r_1+r_2)r-2r_1r_2}{r(r_1-r_2)}\right. \\ &\left.+\frac{1}{\sqrt{-\varkappa}}\arcsin\frac{\{(r_1+r_2)r_3-2r_1r_2\}+(r_1+r_2-2r_3)r}{(r_1-r_2)\cdot(r-r_3)}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Dabei führen wir die Bezeichnung ein:

$$\varkappa = -r_3^2 + r_3(r_1+r_2) - r_1 r_2 = -3r_3^2 - r_1 r_2 = -\frac{1}{\beta}\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}. \quad (8)$$

Unter Beachtung von (6) läßt sich (7) schreiben:

$$\varphi = \arcsin\frac{(r_1+r_2)r-2r_1r_2}{r(r_1-r_2)} - \sqrt{\frac{r_1r_2}{-\varkappa}}\arcsin\frac{-2(r_1r_2+r_3^2)-4r_3\cdot r}{(r_1-r_2)\cdot(r-r_3)} \quad (9)$$

oder nach (5) explizite:

$$\varphi = \arcsin\frac{\sqrt{\frac{2}{3\beta}}\sqrt{E+\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}}\cdot r+\frac{1}{\beta}\left(E-\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}\right)}{2\sqrt{\frac{2}{3\beta}}\sqrt{E-\frac{1}{2}\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}}\cdot r}$$

$$-\frac{\sqrt{\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}-E}}{\sqrt{2}\sqrt[4]{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}}\times$$

$$\arcsin\frac{\frac{1}{3\beta}\left(E-2\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}\right)+\sqrt{\frac{2}{3\beta}}\sqrt{E+\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}}\cdot r}{\sqrt{\frac{2}{3\beta}}\sqrt{E-\frac{1}{2}\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}}\cdot\left(r+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3\beta}}\sqrt{E+\sqrt{E^2+\frac{6\beta p^2}{m}}}\right)}. \quad (10)$$

Daß in diesem Ausdruck die Konstante α weggefallen ist, ist keineswegs befremdlich; wir haben sie mittels der Gleichung $D = 0$ eliminiert. Die Bewegungskurve wird begrenzt von den beiden Kreisen $r = r_1$ und $r = r_2$, und zwar sind die Werte der beiden arc sin:

für $r = r_1$: $+\frac{\pi}{2} + 2\lambda\pi$, für $r = r_2$: $-\frac{\pi}{2} + 2\lambda\pi$; $(\lambda = 0, 1, 2, \ldots \infty)$,

wie sich aus ihrer Form in (7) sofort ergibt. Es ist somit:

$$\text{für } r = r_1\colon \varphi = \frac{\pi}{2}\left\{1 + 4\lambda - \sqrt{\frac{r_1 r_2}{-\varkappa}}(1 + 4\lambda)\right\},$$

$$\text{für } r = r_2\colon \varphi = -\frac{\pi}{2}\left\{1 + 4\lambda - \sqrt{\frac{r_1 r_2}{-\varkappa}}(1 + 4\lambda)\right\}.$$

Die Differenz des Argumentes für zwei benachbarte Extremlagen des angezogenen Elektrons ist:

$$\pi\left(1 - \sqrt{\frac{r_1 r_2}{-\varkappa}}\right). \tag{11}$$

Es ist interessant zu sehen, daß sie zwischen der entsprechenden Differenz bei der Ausgangsellipse ($= \pi$) und bei der Endellipse $\left(= \frac{\pi}{2}\right)$ liegt; dazu hat man nur nachzuweisen, daß

$$\sqrt{\frac{r_1 r_2}{-\varkappa}} = \sqrt{\frac{\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}} - E}{2\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}}} < \frac{1}{2} \tag{12}$$

oder

$$\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}} < 2E; \qquad E^2 > \frac{2\beta p^2}{m}$$

ist, eine Voraussetzung, die wir bereits in (1) getroffen haben. Also ist (12) in der Tat erfüllt. Weiterhin ist die durch (10) dargestellte Bewegung periodisch in φ, und zwar ist die Periode

$$2\pi\left\{1 - \sqrt{\frac{\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}} - E}{2\sqrt{E^2 + \frac{6\beta p^2}{m}}}}\right\} \tag{13}$$

auch zwischen derjenigen der Anfangsbahn (2π) und der der Endbahn (π) gelegen, so daß in dieser Hinsicht die Bahn einer Keplerellipse mit mehr oder minder starker Periheldrehung ähneln muß.

Um die Bewegung quantenmäßig zu untersuchen, berechnen wir zunächst die Phasenintegrale:

$$J_1 = J_r = \oint m\dot{r}\,dr = m\oint\frac{dr}{r}\sqrt{\frac{2\beta}{m}(r - r_3)^2(r_1 - r)(r - r_2)}$$

$$= \sqrt{2m\beta}\cdot\left\{-\frac{\pi}{4}(r_1 - r_2)^2 + \pi r_3\left(2\sqrt{r_1 r_2} - (r_1 + r_2)\right)\right\}$$

$$= -2\pi p + \frac{\pi}{3}\left\{2\sqrt{\frac{2}{\beta}}\sqrt{mE^2 + 6\beta p^2} - E\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\right\}; \quad J_2 = J_\varphi = 2\pi p. \tag{14}$$

Da wir gleich die Bewegung als im allgemeinen nicht entartet nachweisen werden, können wir diese Gleichung nach E auflösen und erhalten:

$$\left.\begin{aligned}(J_1 + J_2) + \frac{\pi}{3}\sqrt{\frac{2\,m}{\beta}}\cdot E &= \frac{2\,\pi}{3}\sqrt{\frac{2}{\beta}}\sqrt{m E^2 + \frac{3\,\beta\,J_2^2}{2\,\pi^2}},\\ E &= \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{2\,m}}\cdot\{(J_1 + J_2) \pm 2\sqrt{J_1\,(J_1 + 2\,J_2)}\}\cdot\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Welches von den beiden Zeichen der Wurzel zu akzeptieren sei, zeigt die vorausgesetzte Beziehung (1). Wäre nämlich das untere Vorzeichen gültig, so müßte einerseits:

$$\begin{gathered}E > 0, \quad \text{d. h.} \quad J_1 + J_2 > 2\sqrt{J_1\,(J_1 + 2\,J_2)},\\ 3\,J_1^2 + 6\,J_1\,J_2 - J_2^2 < 0,\end{gathered}$$

andererseits

$$\begin{gathered}E^2 > \frac{2\,\beta\,p^2}{m}, \quad \text{d. h.} \quad 5\,J_1^2 + 10\,J_1 J_2 + J_2^2 - 4\,(J_1 + J_2)\sqrt{J_1\,(J_1 + 2\,J_2)} > J_2^2;\\ 9\,J_1^2 + 18\,J_1\,J_2 - 16\,J_2^2 > 0\end{gathered}$$

sein, welche Ungleichungen nicht zusammen bestehen können. Es gilt mithin in (15) das obere Vorzeichen. Weiterhin finden wir aus (15) die Grundschwingungszahlen des Systems:

$$\left.\begin{aligned}\nu_1 &= \frac{\partial E}{\partial J_1} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{2\,m}}\left\{1 + \frac{2\,(J_1 + J_2)}{\sqrt{J_1\,(J_1 + 2\,J_2)}}\right\};\\ \nu_2 &= \frac{\partial E}{\partial J_2} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{2\,m}}\left\{1 + \frac{2\,J_1}{\sqrt{J_1\,(J_1 + 2\,J_2)}}\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Man sieht, daß sie im allgemeinen linear unabhängig voneinander sind, die Bewegung also nicht entartet ist. Dasselbe erhellt aus dem Ausdruck (13) für die Periode, der im allgemeinen durchaus nicht mit $2\,\pi$ kommensurabel ist. Es sind demgemäß J_1 und J_2 die zu quantelnden Größen, und wir haben zu setzen:

$$\left.\begin{gathered}J_1 = n_1 h; \qquad J_2 = n_2 h;\\ E = \frac{h}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{2\,m}}\{(n_1 + n_2) + 2\sqrt{n_1\,(n_1 + 2\,n_2)}\}\cdot\end{gathered}\right\} \tag{17}$$

Der zu dieser Bahn gehörige Wert von α läßt sich aus der Gleichung $D = 0$ ermitteln, durch die ja unser Spezialfall charakterisiert ist. Wir entnehmen diese Relation aus § 2 (12):

$$\left.\begin{gathered}-27\,m^3\beta\,.\,\alpha^4 + 4\,E m^2\,(m E^2 - 18\,\beta p^2)\,.\,\alpha^2\\ + (8\,m^2 E^4 p^2 - 32\,m\beta E^2 p^4 + 32\,\beta^2 p^6) = 0;\\ \alpha^2 = \frac{1}{27\,m^2\beta}\cdot\{2\,m E\,(m E^2 - 18\,\beta p^2) \pm 2\sqrt{m\,(m E^2 + 6\,\beta p^2)^3}\}.\end{gathered}\right\} \tag{18}$$

Substituieren wir hierin (15), so wird der Ausdruck von α^2 in den Phasenintegralen:

$$\alpha^2 = \frac{1}{m \pi^3} \sqrt{\frac{\beta}{2 m}} J_1 (J_1 + 2 J_2) \left(J_1 + J_2 + \sqrt{J_1 (J_1 + 2 J_2)}\right). \quad (19)$$

Damit ist die Bahn im Falle der verschwindenden Diskriminante vollkommen behandelt. Sie ist in der später zu erklärenden Fig. 3 dargestellt. Da sich die Bewegung streng integrieren läßt, könnte man versucht sein, den weiteren Verlauf unserer adiabatischen Transformation so zu lenken, daß, wenigstens eine gewisse Strecke weit, die Relation $D = 0$ bestehen bleibt. Wir können dies dadurch erreichen, daß wir β beliebig anwachsen lassen, dann ist nach (15) und (19) E und α eindeutig bestimmt. Die Bewegung behält den im vorangehenden behandelten Charakter bei, d. h. bleibt im allgemeinen „nicht entartet"; infolgedessen dürfen wir den Satz von der adiabatischen Invarianz der Phasenintegrale benutzen, demzufolge während des adiabatischen Anwachsens von β die Größen J und J' erhalten bleiben. Damit ist dann auch nach (15) und (19) das Verhalten von E und α bestimmt: E wächst proportional mit $\beta^{1/2}$; $|\alpha|$ nimmt zu proportional zu $\beta^{1/4}$. Um die Änderung der Bahn zu verfolgen, schreiben wir in abkürzendem Schematismus die Gleichungen (15) und (5):

$$E = \mathsf{E} \sqrt{\beta}, \quad r_i = \mathfrak{r}_i \beta^{-1/4}, \quad (20)$$

wobei E, $\mathfrak{r}_i$ adiabatisch invariante, nur von J_1 und J_2 abhängige Größen bedeuten. Damit lautet dann nach (9) die Bahngleichung

$$\varphi = \arcsin \frac{(\mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2) r \sqrt[4]{\beta} - 2 \mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2}{(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2) r \sqrt[4]{\beta}}$$

$$- \sqrt{\frac{\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2}{\mathfrak{r}_3^2 - \mathfrak{r}_3 (\mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2) + \mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2}} \arcsin \frac{-2(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2 + \mathfrak{r}_3^2) - 4 \mathfrak{r}_3 . r \sqrt[4]{\beta}}{(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)(r \sqrt[4]{\beta} - \mathfrak{r}_3)}, \quad (21)$$

und diese Beziehung ist invariant gegenüber jeder Änderung von β, wenn wir setzen:

$$r = \mathfrak{r} \cdot \frac{1}{\sqrt[4]{\beta}}. \quad (22)$$

Dies bedeutet, daß die Gestalt der Bahn, ihre Periode usw. vollkommen erhalten bleibt, während die Gleichungen (20) und (22) zum Ausdruck bringen, daß dabei alle Radienvektoren eine Verkürzung



proportional zu $\beta^{-1/4}$, die ganze Bahn also eine Ähnlichkeitstransformation vom attrahierenden Kern aus erleidet. Insofern wir also hier nicht einen neuen Bewegungstypus finden, dürfte es mithin unzweckmäßig sein, die Transformation so zu lenken, daß auf eine größere Strecke hin $D = 0$ ist.

§ 5. Die Bewegung bei kleiner Diskriminante. Durch die im vorigen Paragraphen streng integrierte Bewegung bei verschwindender Diskriminante ist es uns möglich gemacht, auch die anschließende Bahn bei kleiner positiver oder negativer Diskriminante zu verfolgen. Es ist einleuchtend, daß der weitere Verlauf des Transformationsprozesses in der Weise zu erfolgen hat, daß β wächst und α abnimmt, wobei dann die Diskriminante zu positiven Werten übergehen muß. Bezeichnen wir die zum vorhin betrachteten Falle $D = 0$ gehörigen Werte von α, E, φ, r_i, β bzw. mit α_0, E_0, φ_0, r_i^0, β_0, so wird für die anschließende Bewegung zu setzen sein:

$$\beta = \beta_0 + \beta_1, \quad \alpha = \alpha_0 + n\beta_1, \quad E = E_0 + E_1\beta_1, \tag{1}$$

wobei n und E_1 positive Größen sind, die man in erster Näherung, d. h. für kleine Werte von β_1, als konstant ansehen darf; betreffend E_1 werden wir diese Behauptung am Ende des Paragraphen verifizieren. Das Inkrement β_1 ist positiv nach der Bewegung $D = 0$, d. h. bei Annäherung an die quasielastische Ellipse, negativ vor dem Falle $D = 0$, d. h. bei Annäherung von der Keplerellipse her. Für kleine Werte von β_1 können wir die Bahngleichung nach dieser Größe entwickeln und, worauf es uns in der Hauptsache ankommt, die Änderung der Periode § 4 (13) überblicken.

Wir gehen aus von der Bewegungsgleichung

$$d\varphi = \frac{p}{\sqrt{2m\beta}} \frac{dr}{r \cdot \sqrt{-r^4 + \frac{E}{\beta} \cdot r^2 - \frac{\alpha}{\beta} r - \frac{p^2}{2m\beta}}}. \tag{2}$$

Hierin ist zu setzen:

$$\frac{E}{\beta} = \frac{E_0}{\beta_0} - \frac{E_0 - \beta_0 E_1}{\beta_0^2} \cdot \beta_1 + \frac{E_0 - \beta_0 E_1}{\beta_0^3} \cdot \beta_1^2 \pm \cdots,$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0}{\beta_0} - \frac{\alpha_0 - n\beta_0}{\beta_0^2} \cdot \beta_1 + \frac{\alpha_0 - n\beta_0}{\beta_0^3} \cdot \beta_1^2 \pm \cdots,$$

$$\frac{p^2}{2m\beta} = \frac{p^2}{2m\beta_0} - \frac{p^2}{2m\beta_0^2} \cdot \beta_1 + \frac{p^2}{2m\beta_0^3} \cdot \beta_1^2 \pm \cdots,$$

so daß

$$r^4 - \frac{E}{\beta} \cdot r^2 + \frac{\alpha}{\beta} r + \frac{p^2}{2m\beta}$$

$$= \left(r^4 - \frac{E_0}{\beta_0} r^2 + \frac{\alpha_0}{\beta_0} r + \frac{p^2}{2m\beta_0}\right) + \beta_1 \left(\frac{E_0 - \beta_0 E_1}{\beta_0^2} \cdot r^2 - \frac{\alpha_0 - n\beta_0}{\beta_0^2} \cdot r - \frac{p^2}{2m\beta_0^2}\right)$$

$$+ \beta_1^2 \left(-\frac{E_0 - \beta_0 E_1}{\beta_0^3} r^2 + \frac{\alpha_0 - n\beta_0}{\beta_0^3} r + \frac{p^2}{2m\beta_0^3}\right) + \cdots$$

$$= (r - r_1^0)(r - r_2^0)(r - r_3^0)^2 + C_1\beta_1 + C_2\beta_1^2 + \cdots$$

$$d\varphi = \frac{p \, . \, dr}{\sqrt{2m\beta}} \left\{ \frac{1}{r \, . \, (r - r_3^0)\sqrt{(r_1^0 - r)(r - r_2^0)}} \right.$$

$$\left. - \beta_1 \frac{C_1}{2r(r - r_1^0)(r - r_2^0)(r - r_3^0)^3 \sqrt{(r_1^0 - r)(r - r_2^0)}} + \cdots \right\}. \tag{3}$$

Integrieren wir diese Formel, so ergibt sich unter Beachtung der Identitäten § 4 (6) ein Resultat der folgenden Form:

$$\varphi = \frac{p}{r_3^0 \sqrt{2m\beta}} \left\{ \frac{-1}{\sqrt{r_1^0 r_2^0}} \arcsin \frac{(r_1^0 + r_2^0) r - 2 r_1^0 r_2^0}{r(r_1^0 - r_2^0)} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{-\varkappa}} \arcsin \frac{-2(r_1^0 r_2^0 + r_3^{0\,2}) - 4 r_3^0 r}{(r_1^0 - r_2^0)(r - r_3^0)} \right\}$$

$$+ \varrho \, . \arcsin \frac{(r_1^0 + r_2^0) r - 2 r_1^0 r_2^0}{r(r_1^0 - r_2^0)}$$

$$+ \sigma \, . \arcsin \frac{-2(r_1^0 r_2^0 + r_3^{0\,2}) - 4 r_3^0 r}{(r_1^0 - r_2^0)(r - r_3^0)}$$

$$+ v \sqrt{(r_1^0 - r)(r - r_2^0)}. \tag{4}$$

Darin stellt die erste Zeile die von β_1 unabhängigen Glieder dar, die mit denen des Falles $D = 0$, d. h. § 4 (7), übereinstimmen müssen. ϱ, σ, v sind mit β_1 multiplizierte Ausdrücke, von denen die beiden ersten folgende Werte haben:

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \frac{\beta_1}{2\beta_0}. \\ \sigma &= -\frac{p}{\sqrt{2m\beta_0}} \cdot \frac{\beta_1}{2\sqrt{-\varkappa}} \cdot \frac{1}{\beta_0 r_3^0 (r_1^0 - r_3^0)^3 (r_2^0 - r_3^0)^3} \\ &\left\{ \tfrac{3}{2} n r_3^0 (r_2^{0\,2} + 2 r_2^0 r_3^0 + 17 r_3^{0\,2}) - \tfrac{15}{2} E_1 r_3^{0\,2} (r_2^0 + r_3^0)^2 - (\tfrac{57}{2} r_3^{0\,6} \right. \\ &\left. - 57 r_3^{0\,5} r_2^0 - \tfrac{9}{2} r_3^{0\,4} r_2^{0\,2} + 16 r_3^{0\,3} r_2^{0\,3} - 6 r_3^{0\,2} r_2^{0\,4} - 6 r_3^0 r_2^{0\,5} - r_2^{0\,6}) \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Weiterhin müssen wir beachten, daß in den Gliedern nullter Ordnung in (4) noch die Größe β auftritt, diese Terme also erst

nach Potenzen von β_1 zu entwickeln sind. Daher lautet der gesamte Koeffizient nullter und erster Ordnung von

$$\arcsin \frac{(r_1{}^0 + r_2{}^0)\, r - 2\, r_1{}^0 r_2{}^0}{r\,(r_1{}^0 - r_2{}^0)}:$$

$$\frac{p}{r_3{}^0 \sqrt{2\, m\, \beta_0}} \cdot \frac{-1}{\sqrt{r_1{}^0 r_2{}^0}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\beta_1}{\beta_0}\right) + \varrho = 1, \tag{6}$$

ist also gegen den entsprechenden in § 4 unverändert geblieben. Analog ist der gesamte Koeffizient von

$$\arcsin \frac{-2\,(r_1{}^0 r_2{}^0 + r_3{}^{0\,2}) - 4\, r_3{}^0 r}{(r_1{}^0 - r_2{}^0)\,(r - r_3{}^0)}:$$

$$\left.\begin{aligned} \tau &= \frac{p}{r_3{}^0 \sqrt{-\varkappa}\,.\sqrt{2\, m\, \beta_0}} \left(1 - \frac{1}{2}\frac{\beta_1}{\beta_0}\right) + \sigma \\ &= \frac{p}{r_3{}^0 \sqrt{-\varkappa} \sqrt{2\, m\, \beta_0}} + \frac{p\, \beta_1}{2\, \beta_0 \sqrt{2\, m\, \beta_0}} \cdot \frac{-1}{r_3{}^0 \sqrt{-\varkappa}} \cdot \frac{1}{(r_1{}^0 - r_3{}^0)^3 (r_2{}^0 - r_3{}^0)^3} \\ &\times \left\{ \tfrac{3}{2} n\, r_3{}^0 (r_2{}^{0\,2} + 2\, r_2{}^0 r_3{}^0 + 17\, r_3{}^{0\,2}) - \tfrac{15}{2} E_1 r_3{}^{0\,2} (r_2{}^0 + r_3{}^0)^2 \right. \\ &\left. + (-\tfrac{3}{2} r_3{}^{0\,6} + 3\, r_3{}^{0\,5} r_2{}^0 + \tfrac{27}{2} r_3{}^{0\,4} r_2{}^{0\,2} + 12\, r_3{}^{0\,3} r_2{}^{0\,3} + 3\, r_3{}^{0\,2} r_2{}^{0\,4}) \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Wir wollen nun an Hand dieses Ausdruckes nachweisen, daß mit zunehmendem β_1 der Unterschied der Phase für $r = r_1{}^0$ und $r = r_2{}^0$, den wir im Falle $D = 0$ in § 4 (11) gegeben haben, abnimmt, für abnehmende β_1 dagegen wächst. Die wichtige Bedeutung dieser Tatsache werden wir unten diskutieren.

Der erste Bestandteil in (7) ist von nullter Ordnung und gleich dem entsprechenden Koeffizienten in § 4; da $r_3{}^0 < 0$ ist, ist er negativen Zeichens. Dasselbe wollen wir jetzt im Falle $\beta_1 > 0$ für den Koeffizienten erster Ordnung nachweisen; dazu haben wir zu zeigen, daß jedes der Glieder in der Klammer von (7) negativ ist. Beim ersten Term ist nun

$$r_3{}^0 < 0,$$

$$r_2{}^{0\,2} + 2\, r_2{}^0 r_3{}^0 + 17\, r_3{}^{0\,2} > r_2{}^{0\,2} + 2\, r_2{}^0 r_3{}^0 + r_3{}^{0\,2} = (r_2{}^0 + r_3{}^0)^2 > 0,$$

somit
$$r_3{}^0 (r_2{}^{0\,2} + 2\, r_2{}^0 r_3{}^0 + 17\, r_3{}^{0\,2}) < 0.$$

Beim zweiten Term ist die behauptete Tatsache sofort ersichtlich. Um das dritte Glied zu untersuchen, setzen wir für $r_2{}^0$ und $r_3{}^0$ die in § 4 (5) gefundenen Werte ein:

$$r_2{}^0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3\beta}} \cdot \left\{ \sqrt{E_0 + R} - 2 \sqrt{E_0 - \frac{1}{2} R} \right\};$$

$$r_3{}^0 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3\,\beta_0}} \sqrt{E_0 + R}; \qquad R = \sqrt{E_0{}^2 + \frac{6\, \beta_0 p^2}{m}}$$

sodann wird der Wert der in Rede stehenden letzten Klammer von (7):

$$-\frac{3}{2} r_3{}^{0\,2} (r_3{}^{0\,4} - 2\, r_3{}^{0\,3} r_2{}^0 - 9\, r_3{}^{0\,2} r_2{}^{0\,2} - 8\, r_3{}^0 r_2{}^{0\,3} - 2\, r_3{}^{0\,4})$$

$$= -\frac{r_3{}^{0\,2}}{12\,\beta_0{}^2} \left(-17\, E_0{}^2 - 42 \frac{\beta_0 p^2}{m} + 19\, E_0 R\right).$$

Dieses Glied soll negativ sein, also muß die letzte Klammer positiven Zeichens sein. Dies ist in der Tat der Fall, denn es ist

$$\left.\begin{aligned} \frac{6\,\beta_0 p^2}{m} &= R^2 - E_0{}^2, \\ -17\, E_0{}^2 - 42 \frac{\beta_0 p^2}{m} + 19\, E_0 R &= (R - 2\, E_0)(-7\, R + 5\, E_0). \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Nun gehen wir an unsere alte Bedingung § 4 (1) heran, aus der ersichtlich ist, daß stets

$$R \leqq 2\, E_0$$

ist; da ferner $\beta \geqq 0$, ist auch

$$R \geqq E_0.$$

Die Nullstellen von (8) sind aber $R = \frac{5}{7} E_0$ und $R = 2\, E_0$; zwischen ihnen, also a fortiori für

$$E_0 < R < 2\, E_0, \quad (9)$$

ist die besagte Größe positiv, wie wir behauptet hatten.

Zusammenfassend haben wir also das Resultat gewonnen, daß der Koeffizient des ersten arc sin in erster Näherung unverändert bleibt, der des zweiten arc sin aber bei positivem Zuwachs β_1 ein negatives Zusatzglied erhält. Wir bilden nun

$$\omega = \varphi\,\Big|^{r = r_1{}^0} - \varphi\,\Big|^{r = r_2{}^0} = \pi (1 + \tau),$$

worin für τ der Wert aus (7) einzusetzen ist. Vergleichen wir diese Größe mit der entsprechenden in § 4 (11), so sieht man, daß für wachsendes β, d. h. $\beta_1 > 0$, ω abnimmt, für abnehmendes β ($\beta_1 < 0$) dagegen ω zunimmt. Dieses Resultat war allerdings zu erwarten, es zeigt uns den stetigen Übergang von der Keplerellipse ($\omega = \pi$) zur quasielastischen Ellipse ($\omega = \pi/2$) auch im Hinblick auf die Periode und die Periheldrehung. Letztere erfolgt, wie in § 3 gezeigt, im negativen Sinne, wird mithin nach dem eben bewiesenen für wachsendes β, absolut genommen, stärker, für abnehmendes β schwächer, d. h. die Bahnschleifen rücken bei wachsendem β weiter auseinander, bis schließlich bei der harmonischen Ellipse sich je zwei aufeinanderfolgende Schleifen unter der Periheldrehung π zu einer Ellipse zusammensetzen. Wir werden dies an unseren Figuren noch genauer verfolgen können.

Es bleibt uns nunmehr noch übrig, den Wert der oben verwandten Größe E_1, der Zusatzenergie, zu berechnen. Dazu verfahren wir wie in § 3 und stellen zunächst das Phasenintegral auf, das wir unter Beachtung der Gleichungen (1) nach β_1 entwickeln:

$$J_1 = \oint \frac{m}{r}\, d r \sqrt{-\frac{2\beta}{m} r^4 + \frac{2E}{m} r^2 - \frac{2\alpha}{m} r - \frac{p^2}{m^2}}$$

$$= J_1{}^0 - \beta_1 \sqrt{\frac{m}{2\beta_0}} \cdot \oint \frac{(r^3 - E_1 r + n)\, d r}{(r - r_3{}^0)\sqrt{(r_1{}^0 - r)(r - r_2{}^0)}} + \cdots$$

$$= J_1{}^0 - \beta_1 \sqrt{\frac{m}{2\beta_0}} \cdot \left\{\frac{E_0}{2\beta_0} - E_1 + \frac{1}{\sqrt{-\varkappa}}(n + r_3{}^{0\,3} - E_1 r_3{}^0)\right\} \cdot 2\pi + \cdots$$

Nach dem Satze von der adiabatischen Invarianz der Phasenintegrale muß $J_1 = J_1{}^0$ sein, die letzte Klammer also verschwinden. Dies gibt eine Gleichung für die bislang noch unbekannte Größe E_1:

$$E_1 = \frac{\frac{E_0}{2\beta_0}\sqrt{-\varkappa} + r_3{}^{0\,3} + n}{r_3{}^0 + \sqrt{-\varkappa}}$$

$$= \frac{\frac{E_0}{2\beta_0}\frac{1}{\sqrt{\beta_0}} \cdot \sqrt{R} - \frac{1}{12\beta_0}\sqrt{\frac{2}{3\beta_0}}(E_0 + R)^{3/2} + n}{\frac{1}{\sqrt{\beta_0}}\sqrt{R} - \frac{1}{\sqrt{6\beta_0}}\sqrt{E_0 + R}}. \tag{10}$$

Wir zeigen, daß dieser Ausdruck positiv ist. Zunächst ist der Zähler schon für $n = 0$ positiven Zeichens, denn es gilt

$$E_0\sqrt{R} > \frac{1}{6}\sqrt{\frac{2}{3}}(E_0 + R)^{3/2}$$

oder

$$54\, E_0^2 R > E_0^3 + 3\, E_0^2 R + 3\, E_0 R^2 + R_0^3,$$

was wegen (9) in der selbstverständlichen Relation enthalten ist:

$$54\, E_0^3 > E_0^3(1 + 3.2 + 3.4 + 8) = 27\, E_0^3.$$

Ebenso ist in (10) der Nenner positiv, denn es gilt

$$\sqrt{6R} > \sqrt{E_0 + R}, \quad 5R > E_0$$

als eine stets erfüllte Beziehung. Somit ist gezeigt, was zu erwarten stand, daß $E_1 > 0$ ist und daß die Energie um so stärker wächst, je größer n ist, d. h. je mehr die Newtonsche Anziehung abnimmt.

§ 6. Die Endbahn. Wir gehen nunmehr an die Diskussion der Endbewegung und approximieren die letztere von der harmonischen

Ellipse aus. Zunächst nimmt die Gleichung § 2 (9) im Falle der Endbahn, d. h. für $\alpha = 0$, die Gestalt an:

$$r^4 - \frac{E}{\beta} r^2 + \frac{p^2}{2 m \beta} = 0. \tag{1}$$

Die Wurzeln sind:

$$\left.\begin{aligned} r_0 &= \sqrt{\frac{mE + \sqrt{m^2 E^2 - 2 m \beta p^2}}{2 \beta m}}, \\ r_1 &= \sqrt{\frac{mE - \sqrt{m^2 E^2 - 2 m \beta p^2}}{2 m \beta}}, \quad r_2 = -r_0, \quad r_3 = -r_1. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Alle vier Wurzeln sind also reell, wenn die Bedingung § 4 (1) erfüllt ist, die wir schon im Falle $D = 0$ hatten einführen müssen und die also während der ganzen Zwischenbewegung in Kraft bleibt. Es ist für $\alpha = 0$:

$$D = \frac{8 p^2}{m^3 \beta^5} (m E^2 - 2 \beta p^2)^2 > 0,$$

wie es ja sein muß, da die Gleichung (1) vier reelle Wurzeln hat.

Um die Endbewegung selbst zu studieren, müssen wir erst die quasielastische Ellipse quantenmäßig und störungsrechnerisch behandeln. Wir beschränken uns bei der harmonischen Ellipse nur auf die wesentlichsten Formeln. Die Integration der Bewegungsgleichung:

$$d\varphi = p \cdot \frac{dr}{r \cdot \sqrt{-2 \beta m r^4 + 2 E m \cdot r^2 - p^2}}, \tag{3}$$

gibt:

$$\cos 2\varphi = \frac{E m r^2 - p^2}{r^2 \cdot \sqrt{m^2 E^2 - 2 \beta m p^2}}, \tag{4}$$

d. i. eine Mittelpunktsellipse, deren Halbachsen a, b, und deren lineare und numerische Exzentrizität gegeben sind durch:

$$\left.\begin{aligned} a &= r_0, \quad b = r_1 \\ e^2 &= \frac{\sqrt{m^2 E^2 - 2 \beta m p^2}}{m \beta}, \\ \varepsilon^2 = \frac{e^2}{a^2} &= \frac{E m \cdot \sqrt{m^2 E^2 - 2 \beta m p^2} - m^2 E^2 + 2 \beta m p^2}{m \beta p^2}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Umgekehrt ist in a, b ausgedrückt:

$$p = \sqrt{2 m \beta} \cdot a b, \quad E = \beta (a^2 + b^2). \tag{6}$$

Die Phasenintegrale sind:

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \oint m \dot{r} \, dr = \oint \frac{1}{r} \sqrt{-2 \beta m r^4 + 2 E m r^2 - p^2} \cdot dr \\ &= -\pi p + \frac{E m \pi}{\sqrt{2 m \beta}}, \\ J_2 &= \oint p \, d\varphi = 2 \pi p. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Das System ist „eigentlich entartet" und streng periodisch, daher die zu quantelnde Größe:

$$J = 2J_1 + J_2 = \frac{2Em\pi}{\sqrt{2m\beta}}, \tag{8}$$

woraus umgekehrt:

$$E = \frac{J}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{2m}}, \quad p = \frac{J_2}{2\pi}.$$

Die Hamilton-Jacobische Wirkungsfunktion lautet:

$$S = \sum \int p_i dq_i = \frac{J_2}{2\pi}\cdot\varphi + \int\frac{dr}{r}\sqrt{-2\beta m.r^4 + \frac{2J}{\pi}\sqrt{\frac{m\beta}{2}}\cdot r^2 - \frac{J_2^2}{4\pi^2}}, \tag{9}$$

also die kanonischen Winkelvariablen:

$$w_1 = \frac{\partial S}{\partial J} = \frac{1}{\pi}\cdot\sqrt{\frac{\beta}{2m}}\cdot t + \delta_1, \quad w_2 = \frac{\partial S}{\partial J_2} = \delta_2 = \text{const.} \tag{10}$$

Wir wählen als Integrationskonstanten die Größen:

$$\delta_1 = \tfrac{1}{8}, \quad \delta_2 = 0. \tag{10a}$$

Die Grundfrequenzen des Systems sind:

$$\nu_1 = \frac{\partial E}{\partial J} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{2m}}, \quad \nu_2 = 0. \tag{11}$$

Die zeitliche Bewegungsgleichung lautet:

$$dt = \frac{mr.dr}{\sqrt{2\beta m.r^4 + 2Em.r^2 - p^2}},$$

$$t = -\frac{m}{2}\frac{1}{\sqrt{2\beta m}}\cdot\arcsin\frac{Em - 2\beta mr^2}{\sqrt{m^2E^2 - 2\beta mp^2}},$$

woraus der Ausdruck von r in den Winkelvariablen folgt:

$$r^2 = \frac{E}{2\beta} - \frac{1}{2\beta}\sqrt{E^2 - \frac{2\beta p^2}{m}}\cdot\cos 4\pi w_1.$$

Schließlich erwähnen wir die im folgenden benutzte Darstellung von r durch den Polarwinkel φ:

$$r = \frac{b}{\sqrt{1 - \varepsilon^2\cos^2\varphi}}. \tag{12}$$

Damit schließen wir die Behandlung der harmonischen Ellipse selbst ab und gehen an die durch ein kleines Newtonsches Zusatzfeld α/r erzeugte gestörte Bewegung. Dann ist nach der Born-Paulischen Methode die Störungsenergie:

$$E_1 = \alpha\cdot\left(\overline{\frac{1}{r}}\right), \tag{13}$$

wobei sich die Mittelwertsbildung über die Winkelvariable w_1 erstreckt. Es ist nun:

$$\left(\overline{\frac{1}{r}}\right) = \int_0^1 \frac{1}{r}\, dw_1 = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \int \frac{dt}{r}$$

$$= \frac{b}{\pi p} \sqrt{\frac{m\beta}{2}} \cdot \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \cos^2 \varphi}} = \frac{b}{\pi p} \sqrt{\frac{m\beta}{2}} \cdot 4 F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right), \tag{14}$$

worin ε und b aus (5) zu entnehmen sind und $F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right)$ das vollständige Legendresche Normalintegral erster Gattung bedeutet. Wir haben nun noch (14) in den Phasenintegralen auszudrücken. Dazu folgt aus (5):

$$\left.\begin{aligned}
b^2 &= \frac{p^2}{mE + \sqrt{m^2 E^2 - 2\beta m p^2}} = \frac{J_2^2}{2\pi \sqrt{2 m\beta}\left\{J + \sqrt{J^2 - J_2^2}\right\}}, \\
a^2 &= \frac{J_2^2}{2\pi\sqrt{2m\beta}\left\{J - \sqrt{J^2 - J_2^2}\right\}}, \qquad e^2 = \frac{\sqrt{J^2 - J_2^2}}{\pi\sqrt{2m\beta}}, \\
\varepsilon^2 &= \frac{2\left\{J\sqrt{J^2 - J_2^2} - J^2 + J_2^2\right\}}{J_2^2},
\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

also gibt (14):

$$\left(\overline{\frac{1}{r}}\right) = \sqrt[4]{\frac{\beta m}{2\pi^2}} \cdot \frac{4F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right)}{\sqrt{J + \sqrt{J^2 - J_2^2}}}, \tag{16}$$

worin für ε^2 der Ausdruck aus (15) zu substituieren ist. Die Gesamtenergie der gestörten Bewegung ist also nach (8) und (13) in erster Näherung:

$$E = \sqrt{\frac{\beta}{2m\pi^2}} \cdot J + 4\alpha \sqrt[4]{\frac{\beta m}{2\pi^2}} \cdot \frac{F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right)}{\sqrt{J + \sqrt{J^2 - J_2^2}}}. \tag{17}$$

Die Grundfrequenzen der gestörten Bewegung sind mithin:

$$\left.\begin{aligned}
\nu_1 &= \frac{\partial E}{\partial J} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{2m}} \\
&+ 4\alpha \sqrt[4]{\frac{\beta m}{2\pi^2}} \frac{1}{\sqrt{J + \sqrt{J^2 - J_2^2}}} \left\{- \frac{F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right)}{2\sqrt{J^2 - J_2^2}} + \frac{\partial}{\partial J} F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right)\right\}, \\
\nu_2 &= \frac{\partial E}{\partial J_2} = 4\alpha \sqrt[4]{\frac{\beta m}{2\pi^2}} \times \\
&\frac{1}{\sqrt{J + \sqrt{J^2 - J_2^2}}} \left\{\frac{J_2}{2\sqrt{J^2 - J_2^2}} \cdot \frac{F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right)}{J + \sqrt{J^2 - J_2^2}} + \frac{\partial}{\partial J_2} F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right)\right\},
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

wobei zu substituieren ist:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial J} F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right) &= \frac{2 J^2 - J_2^2 - 2 J \sqrt{J^2 - J_2^2}}{J_2^2 . \sqrt{J^2 - J_2^2}} \cdot \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \varphi . d \varphi}{(1 - \varepsilon^2 \sin^2 \varphi)^{3/2}}, \\ \frac{\partial}{\partial J_2} F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right) &= \frac{J}{J^2} \frac{\partial F}{\partial J}. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Das Auftreten von ν_2 bedeutet bekanntlich, daß die Achse der Mittelpunktsellipse in eine zu α proportionale Drehung gerät, d. h. die Ellipse spaltet sich in zwei Schleifen, die sich unter einem unterhalb π gelegenen Winkel aneinandersetzen, so daß die Bahn die Form einer Schleife annimmt, die einer in der Nähe von π gelegenen Periheldrehung unterliegt.

Wir haben im vorangehenden angenommen, daß β in der gestörten Bewegung denselben Wert haben sollte, wie in der harmonischen Ellipse selbst. Wir wollen nun die Voraussetzung treffen, daß β, wenigstens in erster Näherung, in linearer Abhängigkeit von α abnehmen solle, und eine direkte Entwicklung der Bewegungsgleichung versuchen. Wir setzen dazu:

$$\beta = \beta_0 + n \alpha, \qquad E = E_0 + E_1 \alpha, \tag{20}$$

wo β_0, E_0 die Werte von β und E in der harmonischen Endellipse, n und E_1 aber positive Konstanten bedeuten. Um den Wert von E_1 zu ermitteln, berechnen wir wieder das Phasenintegral:

$$\begin{aligned} J_1 &= \oint \frac{m}{r} d r \cdot \sqrt{\frac{-2 \beta}{m} \cdot r^4 + \frac{2 E}{m} \cdot r^2 - \frac{2 \alpha}{m} \cdot r - \frac{p^2}{m^2}} \\ &= m \cdot \oint \frac{d r}{r} \sqrt{-\frac{2 \beta_0}{m} r^4 + \frac{2 E_0}{m} r^2 - \frac{p^2}{m^2}} \\ &\quad - \alpha \cdot \oint \frac{n r^3 - E_1 r + 1}{\sqrt{-\frac{2 \beta_0}{m} \cdot r^4 + \frac{2 E_0}{m} \cdot r^2 - \frac{p^2}{m^2}}} \cdot d r + \cdots \end{aligned} \tag{21}$$

Bedeutet daher J_1^0 den Wert des Phasenintegrals in der ungestörten Bewegung, so folgt hieraus:

$$J_1 = J_1^0 - \alpha . 2 \pi \sqrt{\frac{m}{2 \beta_0}} \cdot \left\{\frac{n E_0}{4 \beta_0} - \frac{E_1}{2} + \frac{1}{a \pi} \cdot F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right)\right\} + \cdots \tag{22}$$

Nun muß gemäß den Ausführungen des § 1 wegen der adiabatischen Invarianzeigenschaft $J_1 = J_1^0$ sein, daher muß die letzte Klammer verschwinden; dies gibt eine Gleichung für E_1, deren Lösung ist:

$$E_1 = \frac{2}{a \pi} \cdot F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right) + \frac{n E_0}{2 \beta^0}. \tag{23}$$

Für $n = 0$ stimmt dieser Ausdruck mit dem in (17) gegebenen überein, wie sich durch eine leichte Rechnung nachweisen läßt. Die Gleichung zeigt, daß E_1 positiv ist und mit n wächst, d. h. daß die Totalenergie um so stärker abnimmt, je schneller β sich vermindert. Wir gehen nun an die Integration der Bewegungsgleichung:

$$\varphi = \frac{p}{m}\int\frac{dr}{r\sqrt{-\frac{2\beta}{m}r^4+\frac{2E}{m}r^2-\frac{2\alpha}{m}r-\frac{p^2}{m^2}}}$$

$$= \frac{p}{m}\int\frac{dr}{r\cdot\sqrt{-\frac{2\beta_0}{m}r^4+\frac{2E_0}{m}r^2-\frac{p^2}{m^2}}}$$

$$-\frac{p}{m}\frac{\alpha}{2\beta_0}\int\frac{(nr^3-E_1r+1)\,dr}{(r^2-a^2)(r^2-b^2)\sqrt{-\frac{2\beta_0}{m}r^4+\frac{2E_0}{m}r^2-\frac{p^2}{m^2}}}+\cdots \quad (24)$$

Zur Integration des zweiten Teiles ist eine Partialbruchentwicklung anzuwenden. Dabei zerlegen wir die auftretenden Integrale nach folgendem Beispiel:

$$\int\frac{dr}{(r-a)\sqrt{(a^2-r^2)(r^2-b^2)}} = \frac{\sqrt{(a^2-r^2)(r^2-b^2)}}{(r^2-a^2)(a^2-b^2)}$$
$$+\,a\int\frac{dr}{(r^2-a^2)\sqrt{(a^2-r^2)(r^2-b^2)}}.$$

Wir machen nun die Substitution:

$$u = \sqrt{\frac{a^2-r^2}{a^2-b^2}}, \quad (25)$$

dann wird

$$\int\frac{dr}{(r^2-a^2)\sqrt{(a^2-r^2)(r^2-b^2)}}$$
$$= \frac{1}{a(a^2-b^2)}\int\frac{du}{u^2\sqrt{(1-u^2)(1-\varepsilon^2u^2)}} = \frac{1}{a(a^2-b^2)}\Pi(u,0),$$

$$\int\frac{dr}{(r^2-b^2)\sqrt{(a^2-r^2)(r^2-b^2)}}$$
$$= \frac{1}{a(a^2-b^2)}\cdot\int\frac{du}{(u^2-1)\sqrt{(1-u^2)(1-\varepsilon^2u^2)}} = \frac{1}{a(a^2-b^2)}\Pi(u,1),$$

wobei wir in Anlehnung an Legendre für das elliptische Integral dritter Gattung die Bezeichnung einführen:

$$\Pi(u,\alpha) = \int\frac{du}{(u^2-\alpha^2)\sqrt{(1-u^2)(1-\varepsilon^2u^2)}}. \quad (26)$$

Somit wird schließlich:

$$\int \frac{(n r^3 - E_1 r + 1)\, dr}{(r^2 - a^2)(r^2 - b^2)\sqrt{-\frac{2\beta_0}{m} r^4 + \frac{2E_0}{m} r^2 - \frac{p^2}{m^2}}}$$

$$= -\frac{1}{(a^2-b^2)^2}\frac{1}{\sqrt{(a^2-r^2)(r^2-b^2)}}\Big[r^2\left\{n(a^2+b^2) - 2E_1\right\}$$

$$+\left\{E_1(a^2+b^2) - 2na^2b^2\right\}\Big] + \frac{1}{a(a^2-b^2)^2}\big(\Pi(u,0) - \Pi(u,1)\big),$$

und daher das Integral von (24):

$$\varphi = \tfrac{1}{2}\arccos\frac{-p^2 + E_0 m r^2}{r^2\sqrt{m^2 E_0^2 - 2\beta_0 m p^2}} - \frac{p\,\alpha\,\beta_0}{2a(mE_0^2 - 2\beta_0 p^2)}\Bigg\{\Pi(u,0)$$

$$-\Pi(u,1) - \frac{\frac{na(mE_0^2 - \beta_0 p^2)}{2m\beta_0^2} + \frac{2E_0}{\pi\beta_0}F\left(\frac{\pi}{2},\varepsilon\right) - \frac{4}{\pi}F\left(\frac{\pi}{2},\varepsilon\right)\cdot r^2}{\sqrt{-r^4 + \frac{E_0}{\beta_0}r^2 - \frac{p^2}{2m\beta_0}}}\Bigg\} + \cdots \tag{27}$$

Dies ist die hinlänglich komplizierte Gleichung der Bahnkurve. Da die elliptischen Integrale $\Pi(u, 0)$ und $\Pi(u, 1)$ in u periodische Funktionen sind, so drückt (27) das Bestreben einer mit α proportionalen Achsenverschiebung aus, die im oben beschriebenen Sinne erfolgt.

Es bleibt uns schließlich noch übrig, die Änderung der Achsen a, b unter dem Einfluß der adiabatischen Transformation zu untersuchen. Es sind aber diese Größen die Wurzeln der Gleichung § 2 (9). Wir fassen sie für den Augenblick in der Bezeichnung r^0 zusammen und entwickeln allgemein die Wurzeln in der gestörten Bewegung in der Form:

$$r = r^0 + d_1\alpha + d_2\alpha^2 + \cdots \tag{28}$$

Dies substituieren wir in § 2 (9) und entwickeln unter Beachtung von (20) nach Potenzen von α. Für den ersten Koeffizienten d_1 erhalten wir die Bestimmungsgleichung:

$$d_1(2E_0 - 4{r^0}^2\beta^0)r^0 = n{r^0}^4 - E_1{r^0}^2 + r^0$$

$$d_1 = -\frac{n r^0}{4\beta_0} + \frac{1 - \frac{2}{\pi}\frac{r^0}{a}F\left(\frac{\pi}{2},\varepsilon\right)}{2\cdot\sqrt{E_0^2 - \frac{2\beta_0 p^2}{m}}}. \tag{29}$$

Wir haben das Vorzeichen dieses Ausdrucks zu untersuchen, wir tun dies zunächst für $n = 0$, d. h. konstantes β. Ist $r^0 = a$, so wird:

$$d_1^{n=0} = \frac{\frac{2}{\pi} F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right) - 1}{2\sqrt{E_0^2 - \frac{2\beta_0 p^2}{m}}}$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{E_0^2 - \frac{2\beta_0 p^2}{m}}}\left\{\frac{1}{4}\varepsilon^2 + \frac{9}{64}\varepsilon^4 + \frac{25}{256}\varepsilon^6 + \frac{1225}{2^{14}}\varepsilon^8 + \cdots\right\},$$

also jedenfalls positiv, d. h. nach (28): $r_0{}^0$ nimmt ab. Setzen wir aber $r^0 = b$, so wird:

$$d_1^{n=0} = \frac{1 - \frac{2}{\pi} F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right) \cdot \frac{b}{a}}{2\sqrt{E_0^2 - \frac{2\beta_0 p^2}{m}}}$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{E_0^2 - \frac{2\beta_0 p^2}{m}}}\left\{\frac{1}{4}\varepsilon^2 + \frac{7}{64}\varepsilon^4 + \frac{17}{256}\varepsilon^6 + \frac{759}{2^{14}}\varepsilon^8 + \cdots\right\},$$

letzteres unter Beachtung der Entwicklungen:

$$\frac{b}{a} = \sqrt{1-\varepsilon^2} = 1 - \frac{1}{2}\varepsilon^2 - \frac{1}{8}\varepsilon^4 - \frac{1}{16}\varepsilon^6 - \frac{5}{128}\varepsilon^8 - \cdots$$

$$\frac{2}{\pi} F\left(\frac{\pi}{2}, \varepsilon\right) = 1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2 + \frac{9}{64}\varepsilon^4 + \frac{25}{256}\varepsilon^6 + \frac{1225}{2^{14}}\varepsilon^8 + \cdots;$$

es ist also auch für $r^0 = b$ $d_1^{n=0} > 0$, d. h. auch $r_1{}^0$ nimmt ab, und zwar ist aus den gegebenen Reihen ersichtlich, daß die Abnahme von $r_0{}^0$ stärker ist als die von $r_1{}^0$: die Ellipse schrumpft nach dem Kern hin zusammen. Der Einfluß von n, d. h. der Abnahme des elastischen Potentials, äußert sich in (29) in einem negativen Zusatz, d. h. einem Anwachsen beider Extremdistanzen. Ist n groß, so kompensiert dieses Anwachsen die ursprünglich durch das Newtonsche Feld hervorgerufene Abnahme, und jetzt ist das Wachstum der Apheldistanz r_0 stärker als das der Periheldistanz r_1. Auch hier ist derselbe Unterschied zwischen den „Achsen" und den Extremdistanzen der gestörten Bahn zu machen, den wir in § 3 erläutert haben.

§ 7. Zusammenfassung. Es ist uns durch die vorangehenden Ausführungen gelungen, uns aus den einzelnen Bewegungsstadien des adiabatischen Überganges ein Bild vom Verlaufe der Transformation zu machen. Wir wollen hier noch kurz die erhaltenen Resultate zusammenstellen:

1. Die Periodenzahl des Radius $\varkappa_r$ geht stetig vom Werte 1 zum Werte 2 über;

2. Der von den nach dem Perihel und dem Aphel gehenden Radienvektoren am Kern eingeschlossene Polarwinkel nimmt stetig vom Anfangswerte π zum Endwerte $\pi/2$ ab;

3. Im Zusammenhang damit nimmt die Gesamtperiode von 2π bis π stetig ab;

4. Daher hat die Bahn die Form einer rotierenden Schleife; diese dreht sich anfänglich gar nicht, gerät allmählich in eine immer stärker werdende Rotation, bis schließlich je zwei aufeinanderfolgende Schleifen sich zu einer harmonischen Ellipse zusammensetzen. Die Schleife selbst ist exzentrisch, d. h. der attrahierende Kern liegt zwar auf ihrer Symmetrieachse, aber nicht im Mittelpunkt derselben. Die Schleife ist — wie die folgenden Figuren zeigen — etwa mit einer Brennpunktsellipse zu vergleichen.

5. Man kann durch passende Wahl der Abhängigkeit von α und β erreichen, daß die Dimensionen der Bahn, d. h. Aphel- und Perihel-distanz annähernd ungeändert bleiben.

Es erscheint dem Gesagten zufolge die Annahme durchaus gerechtfertigt, daß bei passend geleiteter adiabatischer Variation von α und β die beschriebenen Bahnen allmählich der Reihe nach durchlaufen werden, und insofern ist durch unsere Betrachtung die Bahn des rotierenden Elektrons — allerdings nur vom phoronomischen Gesichtspunkte aus — erledigt.

§ 8. Zu den Figuren. Wir beabsichtigen in diesem Paragraphen, an Hand von Figuren, die durch zahlenmäßige Rechnung gefunden sind, einen Überblick über die im vorangehenden nur analytisch behandelte Bewegung zu geben, und zwar genügt es, vier zwischen der Kepler- und harmonischen Ellipse gelegene Bahnen zu integrieren. Diese vier Bahnen sollen so gewählt sein, daß sie demselben Elektron angehören, welches jede von ihnen im Laufe der Zeit einmal durchlaufen muß. Hierbei zeigt sich gleich eine fundamentale Schwierigkeit: die wirkliche Bewegung des Elektrons unterliegt der Forderung der adiabatischen Invarianz der Phasenintegrale; geben wir daher in einem Augenblick der Transformation die Werte von α und β, so ist damit der Wert der Energie eindeutig festgelegt. Wir sind aber nicht in der Lage, allgemein für jeden Augenblick den Zusammenhang der Energie mit den Phasenintegralen anzugeben und können daher nicht die der Invarianzforderung genügenden Bahnen streng ermitteln, dies ist vielmehr nur für die gequantelten Bahnen der Anfangs- und Endbewegung, sowie des Falles $D = 0$

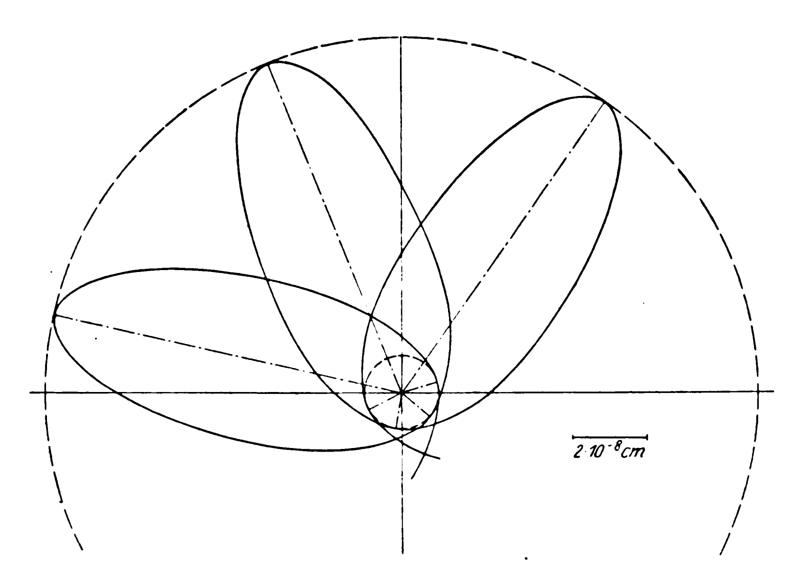


Fig. 1.

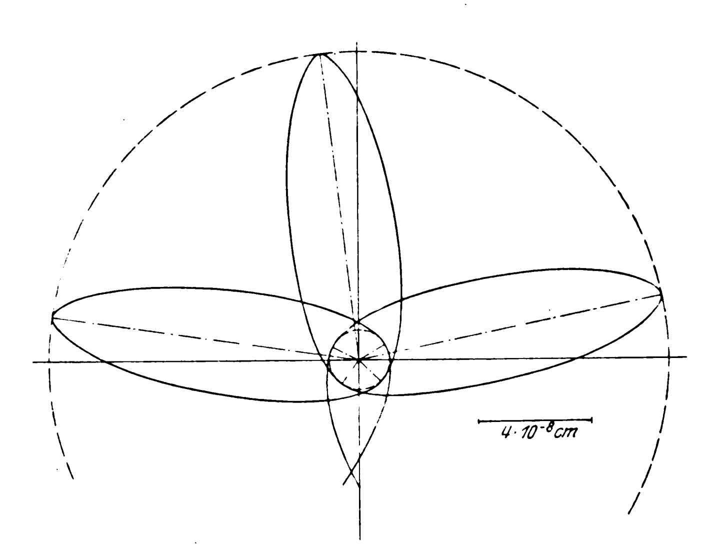


Fig. 2.

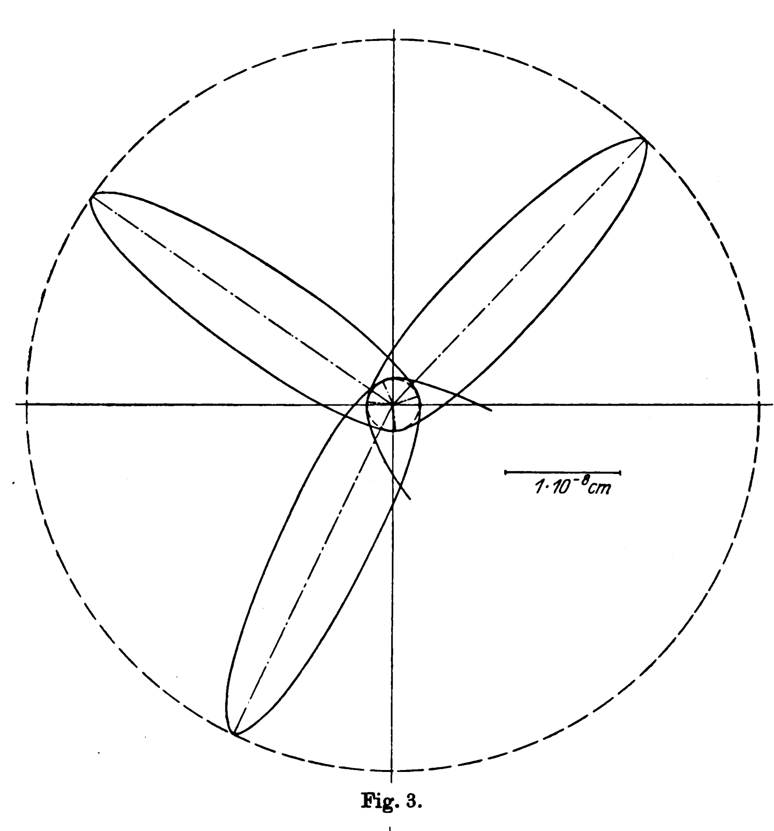


Fig. 3.

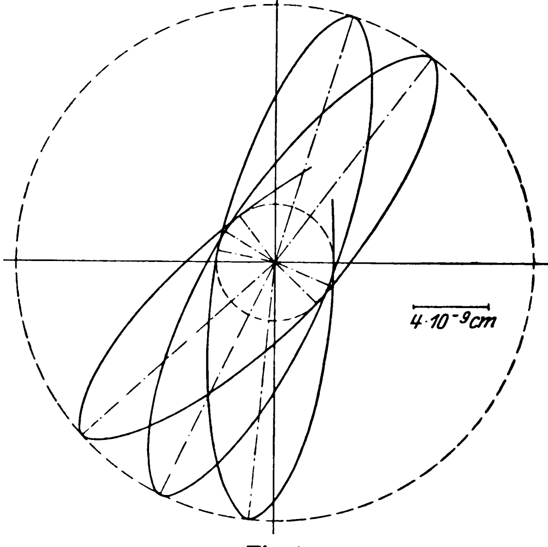


Fig. 4.

möglich. In den anderen Fällen sind wir darauf angewiesen, interpolatorisch einen Wert der Energie zu bestimmen, der mit großer Wahrscheinlichkeit von dem wahren, quantenmäßig bestimmten Werte nicht viel abweichen kann. Streng genommen sind daher die im folgenden gegebenen Bahnen nicht als zum selben Elektron gehörig anzusehen, aber — dessen sind wir sicher — die wirkliche Bewegung des letzteren wird in Kurven vor sich gehen, die von den gegebenen nicht wesentlich abweichen können und daher geben unsere Figuren mit großer Annäherung den Charakter des wirklichen Transformationsverlaufs wieder.

Die Dimensionen der im folgenden verwandten Größen sind:

$$[\alpha] = [m l^3 t^{-2}]; \quad [\beta] = [m t^{-2}]; \quad [E] = [m l^2 t^{-2}];$$
$$[h] = [m l^2 t^{-1}]; \quad [p] = [m l^2 t^{-1}].$$

Wir legen den Rechnungen zugrunde die Quantenzahlen:

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 4,$$

akzeptieren im übrigen die für das gewöhnliche Wasserstoffatom geltenden Konstanten, so daß also:

$$\alpha_0 = -4{,}774^2 . 10^{-20}; \quad p = 4{,}16031 . 10^{-27}.$$

Für die Endbahn seien die Energie und Feldkonstante [vgl. § 6 (8)]:

$$E = 2{,}1734 . 10^{-13}, \quad \beta_0 = 1000.$$

Die Figuren beziehen sich auf folgende vier Fälle:

1. $\alpha = -5 . 10^{-22}$, $E = 0$, $\beta = 0{,}5$;
2. $\alpha = -4{,}8 . 10^{-22}$, $E = 0{,}5 . 10^{-14}$, $\beta = 0{,}75$;
3. $\alpha = -4{,}65197 . 10^{-22}$, $E = 1{,}25998 . 10^{-14}$, $\beta = 1$;
4. $\alpha = -8 . 10^{-24}$, $E = 3 . 10^{-14}$, $\beta = 10$.

Für die dritte dieser Bahnen liegt der Fall $D = 0$ vor, für den wir die Quadratur in § 4 gegeben haben. Die übrigen Fälle sind teils mittels mechanischer Quadratur, teils mittels der analytischen Entwicklungen erledigt.

Die erste Bahn hat durchaus die Form einer mäßig rotierenden Brennpunktsellipse. Die Periheldrehung beträgt 54° 47′ 52″. Die zweite Bahn stellt eine rotierende Schleife dar, deren Rotationsbewegung wesentlich stärker als im vorangehenden Falle ist (79° 51′ 40″). Die Schleife hat Ellipsengestalt, allerdings liegt ihre Ausbauchung näher am Zentrum als bei einer wirklichen Ellipse. Die dritte Bahn ist vom gleichen Typus, die Rotation der Schleife beträgt 99° 50′ 46″; bemerkenswert ist, daß die Schleife eine sehr schmale, kaum noch als ellipsenähnlich zu bezeichnende Form hat; wir glauben, hierin ein Zeichen der Annäherung an die harmonische Endellipse sehen zu

müssen, die ja bei den von uns gewählten Quantenzahlen außerordentlich stark exzentrisch ist ($\varepsilon = 0{,}92$). Die letzte Bahnkurve weicht äußerst wenig von einer harmonischen Ellipse ab, sie ist also, gemäß unserer durchgängigen Auffassung, eine Schleife mit einer Periheldrehung von $172^{0}\,57'\,6''$. Es ist interessant zu sehen, wie wenig Einfluß eine große Änderung von β — nämlich vom Endwert 1000 auf den angenommenen Wert 10 — bei kleinem α hat.

Die Gesamtheit der von uns erhaltenen Bahnen bestätigt alle bereits in der analytischen Behandlung gewonnenen Resultate.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. Reiche, Breslau, auch an dieser Stelle meinen tiefstgefühlten Dank für alle Anregungen auszusprechen, die ich von ihm während der Entstehung dieser Arbeit empfangen habe.

Die photochemische Spaltung von Monochlor- und Monobromessigsäure und das Einsteinsche Gesetz.

Von **Erik Rudberg** in Stockholm.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1924.)

Es wird die Hydrolyse von Chlor- und Bromessigsäure in spektral zerlegtem Lichte untersucht. Die Chloressigsäurespaltung gehorcht dem photochemischen Äquivalentgesetz, die Spaltung von Bromessigsäure nicht. Die Ausbeute ist für letztere Säure in alkalischen Lösungen größer als in sauren.

Das photochemische Äquivalentgesetz Einsteins

$$N = Q/h\nu,$$

welches fordert, daß die Anzahl der Molekeln, die sich bei einer in monochromatischem Licht von der Frequenz ν verlaufenden Reaktion umsetzen, der Anzahl der absorbierten Quanten $h\nu$ gleich sein soll (Q = absorbierte Energie), ist seit E. Warburgs ersten klassischen Arbeiten Gegenstand der Untersuchungen einer Reihe von Forschern gewesen. Dabei hat sich ergeben, daß das Gesetz für manche Reaktionen gültig ist, während in vielen Fällen das Güteverhältnis

Anzahl Moleküle/Anzahl Quanten

bedeutend, in einigen sogar um Zehnerpotenzen [1]) größer oder kleiner als 1 gefunden wurde. Um diese Anomalien erklären zu können, hat man sich spezielle Vorstellungen über die photochemische Reaktion gemacht. Zurzeit nimmt man wohl gewöhnlich an, daß der primäre Effekt bei einer Lichtreaktion in der Aufnahme eines Quantums seitens der lichtempfindlichen Molekel besteht; letztere wird dabei in einen aktiven Zustand übergeführt und kann verschiedene Reaktionen geben.

In dieser Untersuchung habe ich den Zusammenhang studiert zwischen der chemischen Umsetzung und der Zahl der absorbierten Quanten bei der Spaltung von Monochlor- und Monobromessigsäure in wässeriger Lösung unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht. Diese Reaktion

$$XCH_2COOH + H_2O = HOCH_2COOH + HX$$

findet schon im Dunkeln statt, bei Zimmertemperatur jedoch nur mit geringer Geschwindigkeit. Die photochemische Reaktion ist früher von Euler und Cassel [2]) untersucht worden. Bei ihren Versuchen

---

[1]) Für die Chlorknallgasreaktion mit einem Güteverhältnis von etwa 10^6 hat Nernst, ZS. f. Elektrochem. **24**, 335, 1918, eine Theorie gegeben, die durch Versuche von Noddack, ZS. f. Elektrochem. **27**, 359, 1921, eine experimentelle Stütze bekommen hat.

[2]) ZS. f. physik. Chem. **84**, 371, 1913.

war die Lösung in einem flachen Kolben aus Quarz eingeschlossen, der 6 cm vor eine Quarzlampe gestellt und während der Belichtung durch Kühlung mit fließendem Wasser auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Die abgespaltenen Halogenionen wurden durch Fällen mit Silbernitrat ohne Erwärmung gravimetrisch bestimmt. Die Konzentration der Lösungen variierte zwischen 0,1 und 2 n. Beim Abblenden von kurzwelligem Licht durch Scheiben aus Glas und Uviolglas erhielten sie keine Reaktion und schlossen daraus, daß das wirksame Licht eine kürzere Wellenlänge als 250 mμ haben müsse. Sie fanden auch, daß die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge nicht völlig konstant war, sondern während der Reaktion langsam abnahm. Für Chloressigsäure war die Spaltung unter gleichen Bedingungen immer bedeutend größer als für Bromessigsäure.

Die wichtigsten Anforderungen, die bei einer Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an die Versuchsanordnung gestellt werden müssen, sind:

möglichst gute Einfarbigkeit des verwendeten Lichtes;

wohl definierte optische Verhältnisse, damit die totale Lichtabsorption bestimmt werden kann.

Hinsichtlich der ersten Bedingung haben die meisten Forscher mittels Lichtfilter die betreffenden Spektralbereiche abgesondert, mit Ausnahme von E. Warburg, der unter Verwendung sehr intensiver elektrischer Funken als Lichtquelle auch beim Zerlegen der Strahlung in einem Spektralapparat eine Lichtstärke erhielt, die genügend groß war, um eine meßbare Reaktion hervorzurufen [1]). Da aber die quantitativen Filter, die bisher Verwendung fanden, nur Wellenlängen im sichtbaren Licht und Ultraviolett bis 313 mμ umfassen, während die wirksame Strahlung bei der Spaltung der Halogenessigsäuren wahrscheinlich — was die Versuche später auch bestätigten — bedeutend kurzwelliger war, blieb nur die Methode übrig, das Licht spektral zu zerlegen. Weil dadurch die Intensität sehr klein wird, muß man sich von Anfang an darauf einrichten, durch eine verfeinerte Analyse sehr kleine Umsetzungen zu bestimmen.

Experimentelles. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe von Heraeus, die bei 135 Volt Klemmenspannung etwa 2,2 Amp. verbrauchte. Da die Lampe mit Strom von der städtischen Zentrale betrieben wurde, variierte die Spannung während jedes Versuches ein wenig, gewöhnlich zwischen 132 und 136 Volt. Das Licht von der Lampe wurde mittels einer Quarzlinse (L_1) auf einem mit

[1]) ZS. f. Elektrochem. 27, 133, 1921.

dem Lampenrohr parallelen Spalt (S_1) gesammelt (Fig. 1). Das von diesem kommende Strahlenbündel wurde durch eine zweite Quarzlinse (L_2) parallel gemacht und passierte darauf ein gleichseitiges Quarzprisma (P), das auf das Minimum der Ablenkung für sichtbares (gelbes) Licht eingestellt war. Eine andere Quarzlinse (L_3) sammelte die austretenden Strahlen zu einem Spektrum. Mittels eines zweiten Spaltes (S_2) konnte aus diesem Spektrum ein kleiner Wellenlängenbereich ausgeschnitten werden; der Spalt konnte durch einen Mikrometermechanismus mit zugehörigem Maßstab auf eine bestimmte Stelle im Spektrum eingerichtet werden. Das divergente Lichtbündel aus diesem Spalt wurde durch eine vierte Linse (L_4) aus Quarz parallel gemacht und gelangte nachher auf das Reaktionsgefäß. Dieses bestand aus einem 20 mm langen Glasrohr, von etwa 15 mm innerem Durchmesser und mit plangeschliffenen, parallelen Endflächen; auf diesen wurden mittels Siegellacks zwei planparallele, 1 mm dicke

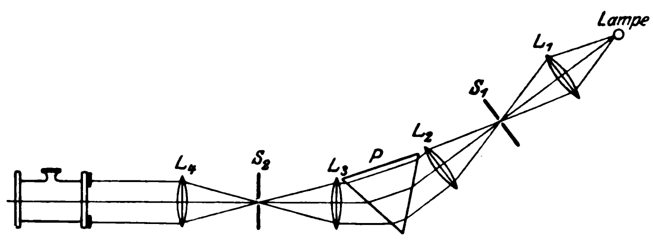


Fig. 1.

Quarzplatten befestigt. Die Verkittung war in solcher Weise ausgeführt, daß der Siegellack nur in der sehr dünnen Schicht zwischen der Platte und dem Rohr mit der Reaktionslösung in Berührung kommen konnte, die der Küvette durch eine kleine, mit einem kurzen Tubus versehene Öffnung im Glasrohr zugeführt wurde. Während der Versuche blieb diese Öffnung von einem kleinen Glasstöpsel verschlossen. Unmittelbar vor der Küvette, die 3,34 ccm hielt, war eine Blende aus schwarzem Karton mit einem kreisrunden Loch von 1,31 qcm angebracht.

Die Intensitätsmessungen wurden mit einem empfindlichen Thermoelement von Zeiss ausgeführt, das mit einem Spiegelgalvanometer in Reihe geschaltet war; die Ausschläge konnten an einer Skala in 2 m Entfernung mit dem Fernrohr abgelesen werden. Das Thermoelement, das dicht hinter der Küvette aufgestellt wurde, trug ein dünnes Quarzfenster, dessen Lichtabsorption deshalb nicht berücksichtigt worden ist. Vor diesem Fenster befand sich eine runde Blende, deren Öffnung nur etwa halb so groß war, wie die der vor der Küvette

befestigten Blende. Die auf dem Thermoelement in dieser Weise abgegrenzte Fläche war somit bei allen Messungen völlig belichtet. Bei der Eichung des Elementes auf die Strahlung einer Hefnerlampe wurde dieselbe Blende verwendet, weshalb die Intensität I, die, mit dem Thermoelement gemessen, einen Galvanometerausschlag s gibt, aus den entsprechenden Größen für die Hefnerlampe I_0, s_0 sogleich bestimmt werden kann

$$I = I_0 \, s/s_0.$$

Aus einer größeren Anzahl Messungen, wobei das Thermoelement in 1 m Abstand von der Hefnerlampe aufgestellt war, wurde als Mittelwert für s_0 berechnet 8,34 cm. Die sichersten absoluten Messungen über die Strahlung der Hefnerlampe dürften die von Gerlach angestellten sein; er gibt die Intensität in 1 m Entfernung zu $22{,}6 \,.\, 10^{-6}$ gcal/qcm sec an [1]). In diesem Falle entspricht also ein Galvanometerausschlag von 1 cm einer Intensität $2{,}71 \,.\, 10^{-6}$ gcal/qcm sec. Das Thermoelement und die Küvette hatte ich, um Störungen durch Luftzug oder fremde Strahlung zu vermeiden, in einen doppelwandigen Kasten aus Pappe eingebaut, in dessen einer Wand ein Loch für das Strahlenbündel war, das mit einer Klappe verschlossen werden konnte. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel war der Nullpunkt des Galvanometers nicht ganz konstant, sondern variierte langsam während der Messungen. Seine Lage mußte deshalb vor und nach jeder Messung bestimmt werden; als Nullpunkt wurde das Mittel aus den beiden Ablesungen angesehen. Daß dieses Verfahren berechtigt ist, zeigen Bestimmungen von s, die bei verschieden großen Nullpunktsvariationen ausgeführt wurden: sie gaben alle durchschnittlich denselben Wert für den Ausschlag. Jede Messung dauerte 10 Minuten: 5 Minuten nachdem der Verschluß geöffnet wurde, war der Galvanometerausschlag konstant und wurde abgelesen; dann wurde der Verschluß betätigt, und das Element kehrte in 5 Minuten in die Nullage zurück.

Um eine genügend große Intensität zu erhalten, mußten die beiden Spalte eine ziemlich große Öffnung haben, S_1 war 0,8 mm, S_2 1,8 mm. Da aber das ultraviolette Spektrum des Quecksilberdampfes aus einigen wenigen, sehr starken, diskreten und einer Reihe von schwachen Linien besteht, konnte auch mit so großen Spaltöffnungen eine für diese Untersuchung hinreichend monochromatische Strahlung erhalten werden. (Die beiden Linien 253,6 und 266 mμ konnten z. B. ohne Schwierigkeit völlig getrennt werden.)

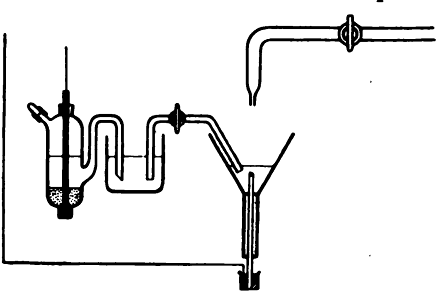
Für die Bestimmung der bei der Belichtung abgespaltenen Menge Halogenionen war die von Euler und Cassel benutzte gravimetrische

---

1) Phys. ZS. **14**, 577, 1913.

Methode nicht empfindlich genug. Aber auch die gewöhnlichen maßanalytischen Methoden erlauben es nicht, Halogenmengen von der Größenordnung 10^{-7} — 10^{-8} g-Ionen, entsprechend 0,01 — 0,001 mg Silberfällung, in 2 ccm Lösung zu bestimmen. Dagegen kann man sich der elektrometrischen Titrierung [1]) bedienen. Diese wird in der Weise ausgeführt, daß man der Lösung, deren Gehalt von Halogenionen zu bestimmen ist, aus einer Bürette bestimmte Mengen Silbernitrat zusetzt und gleichzeitig mittels eines in die Lösung hineingetauchten Silber- oder Platindrahtes, einer mit der Flüssigkeit elektrolytisch verbundenen Normalelektrode und eines geeigneten Meßapparates das Potential zwischen Metallelektrode und Lösung verfolgt. Dieses Potential ist eine stetige Funktion der Silberionenkonzentration und fällt steil ab, wenn die zugeführte Silbermenge dem zu bestimmenden Halogengehalt äquivalent wird. Dieser Punkt stellt einen Wendepunkt für die Potentialkurve dar.

Bei diesen Untersuchungen wurde das Potential nach der gewöhnlichen Kompensationsmethode gemessen, mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Das Titrierungsgefäß bestand aus einem kleinen Glastrichter, in dessen Rohr ein 1,5 mm starker Draht aus 99,9 proz. Silber mit Siegellack eingekittet war, und zwar in solcher Weise, daß der Draht etwa 10 mm in den Trichterkonus hineinragte (Fig. 2). Wenn dieser 2 ccm Lösung enthielt, war die Elektrode völlig mit der Flüssigkeit bedeckt. Durch einen Quecksilberkontakt war der Draht mit dem Kompensationsapparat in Verbindung. Als Gegenelektrode wurde Hg | Hg_2SO_4 $\frac{1}{1}$ n K_2SO_4 verwendet; diese war durch ein Zwischengefäß und einen mit Hahn versehenen Heber mit der Lösung verbunden. Die letzteren waren beide mit 0,1 n K_2SO_4 gefüllt, damit unter keinen Umständen fremde Halogenionen die Analyse hätten stören können; außerdem war der Heber zur Verhinderung von Diffusion in dem Ende, das in das Titrierungsgefäß hineintauchte, zu einer kurzen, nur etwa 0,1 mm weiten Kapillare verjüngt. Die Mikrobürette, die 2 ccm hielt, war in $^1/_{50}$ ccm graduiert (ein Teilstrich = 2 mm). Die Silbernitratlösung war 0,002 normal.


Fig. 2.

[1]) Siehe bei E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse. Dresden und Leipzig 1921.

Die Analyse wurde nun in folgender Weise ausgeführt. Zu der halogenhaltigen Lösung wurden unter Umrühren stufenweise kleine Mengen Silbernitrat zugesetzt; nach jedem Zusatz wurde das Potential durch Kompensation bestimmt. Dabei muß man darauf achten, daß die Flüssigkeit nach dem Umrühren zur Ruhe gekommen ist, bevor die Messung vorgenommen wird, weil man sonst, wenigstens bei kleinen Konzentrationen, keine konstanten Werte erhält, was wahrscheinlich auf Strömungsströme zurückzuführen ist. In dem Maße wie die Potentialänderungen größer wurden, wurden die zugesetzten Mengen kleiner genommen; in der Nähe des Umschlagspunktes wurde für jeden 0,02 ccm das Potential gemessen. Die erhaltenen Proportionalitätszahlen für das Potential wurden als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, wo die Abszissen den zu-

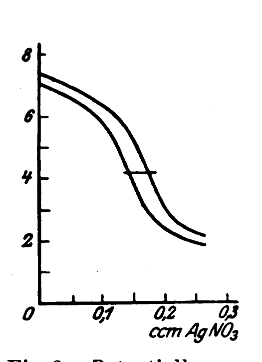


Fig. 3. Potentialkurven bei Chlor-(3)- und Brom-(4)-Titrierung.

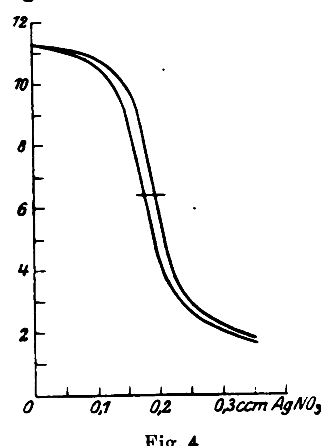


Fig. 4.

geführten Mengen Silbernitratlösung entsprachen, und der Wendepunkt der Potentialkurve bestimmt. Es wurden immer 2 ccm Lösung analysiert.

Die Reaktionszeiten mußten ziemlich groß genommen werden; gewöhnlich wurde 1 bis 8 Stunden belichtet. Für die Dunkelreaktion, deren Geschwindigkeit bei diesen Untersuchungen 5 bis 10 Proz. von derjenigen der Lichtreaktion betrug, habe ich in folgender Weise korrigiert. Eine Parallelprobe aus derselben Lösung, welche belichtet wurde, blieb während der Belichtung in einer dunklen Flasche neben der Küvette in dem früher erwähnten Kasten stehen. Die beiden Lösungen hatten dadurch immer dieselbe Temperatur. Am Ende des Versuches wurden die Proben unmittelbar nacheinander titriert. Man erhält somit im selben Koordinatensystem zwei Potentialkurven, eine für die belichtete und eine für die unbelichtete Lösung. Nimmt man nun an, was gewöhnlich geschieht, daß die Licht- und die

Dunkelreaktion unabhängig voneinander verlaufen, so stellt der Abstand zwischen den beiden Kurven im Wendepunkt die Spaltung dar, die die Belichtung allein bewirkt hat. Da die Kurven in den Umschlagspunkten außerdem parallel verlaufen, brauchen diese nicht interpoliert zu werden, was ziemlich schwierig ist; man mißt nur den Abstand in der Richtung der Abszissenachse zwischen den beiden parallelen Stücken, und zwar in den Mittelpunkten derselben.

Die zu analysierenden Lösungen hatten eine Halogenionenkonzentration von höchstens 0,0005 n, waren aber in bezug auf Halogenessigsäure sogar 0,5 n. Zur Kontrolle, daß dieser beträchtliche Gehalt eines fremden Stoffes die Analyse nicht beeinflußt, wurden 2 ccm einer 0,5 normalen Chloressigsäurelösung einmal allein, einmal nach Zusatz von 0,02 ccm einer 0,0177 normalen Kochsalzlösung titriert. Die Zunahme der Chlorionenkonzentration entspricht dann einer etwa achtstündigen Belichtung. Drei solche Versuche wurden angestellt. In der Tabelle sind aufgeführt: die Differenz zwischen den zugesetzten Silbernitratmengen, aus den Potentialkurven bestimmt, die dazu äquivalente Anzahl Grammionen Cl und die letztere Größe aus dem Salzzusatz berechnet. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Versuch	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm	Cl′ gefunden	Cl′ berechnet
A	18,7	$3{,}60 \cdot 10^{-7}$	
B	18,8	3,62	$3{,}54 \cdot 10^{-7}$
C	18,1	3,49	
	Mittel:	$3{,}57 \cdot 10^{-7}$	$3{,}54 \cdot 10^{-7}$

Versuche mit Monochloressigsäure. Zuerst sollte die wirksame Strahlung bestimmt werden. Bei zwei Belichtungsversuchen mit den starken Linien 360 mμ bzw. 313 mμ war auch nach fünf Stunden keine Spaltung zu konstatieren. Im Lichte von der Wellenlänge 266 mμ war eine Reaktion merkbar, aber die Geschwindigkeit war zu klein, um einige Messungen zu erlauben. In der Strahlung von 253,6 mμ wurde dagegen eine meßbare Spaltung erhalten. Da meine Quarzoptik keine sicheren Untersuchungen bei noch kürzeren Wellenlängen gestattete, mußte ich mich auf Versuche mit dieser Strahlung beschränken.

Die Chloressigsäure war ein Präparat von Kahlbaum; eine frisch bereitete Lösung der Säure zeigte nur einen sehr kleinen Gehalt an Chlorionen. Zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Konzentrationen wurden angestellt, eine mit 0,3 normaler und eine mit 0,5 normaler Säure. In der letzteren Konzentration absorbiert die Lösung fast

90 Proz. der einfallenden Strahlung. Da bei diesen Versuchen, wie später auch bei der Bromessigsäure, das verwendete destillierte Wasser eine Absorption gab, für die korrigiert werden mußte, war es nicht möglich mit noch größeren Konzentrationen zu arbeiten. In den allerletzten Versuchsreihen mit Bromessigsäure gelang es mir, ein absorptionsfreies Wasser zu erhalten. Bei den Intensitätsbestimmungen wurde immer ein Mittelwert aus einer Anzahl Messungen genommen. In dieser Weise wurde der Galvanometerausschlag für die Strahlung bestimmt, die die erste Quarzplatte (s), die zwei Quarzplatten (s_Q), die die Küvette, mit Wasser (s_W) und mit der Lösung (s_{W+S}) gefüllt, passiert hatte. Der Bruchteil der einfallenden Strahlung, den eine Quarzplatte durchläßt, ist dann s_Q/s; daraus berechnen sich die Ausschläge s'_W und s'_{W+S}, welche der Intensität dicht vor der zweiten Platte in der mit Wasser bzw. mit Lösung gefüllten Küvette entsprechen:

$$s'_W = s_W \cdot s/s_Q; \quad s'_{W+S} = s_{W+S} \cdot s/s_Q.$$

Nimmt man nun an, daß die Moleküle das Licht unabhängig voneinander absorbieren, und werden die Absorptionskonstanten des Wassers und der Chloressigsäure mit α_W und α_S, die Schichtdicke mit d bezeichnet, so ist:

$$s'_W = s \cdot e^{-d\alpha_W}; \quad s_{W+S} = s \cdot e^{-d(\alpha_W + \alpha_S)}.$$

Aus diesen Gleichungen kann der Ausschlag (s_S), welcher der Absorption der Chloressigsäure entspricht, ohne Kenntnis von d berechnet werden:

$$s_S = (s - s'_{W+S}) \cdot \frac{\alpha_S}{\alpha_W + \alpha_S}.$$

Die Schwächung, welche die Strahlung durch eine Quarzplatte erfährt, ist teils auf Absorption, teils auf Reflexion an den Oberflächen zurückzuführen. Für die Bestimmung von s'_W und s'_{W+S} ist es gleichgültig, in welcher Weise die Schwächung geschieht. Dagegen kommt bei den Belichtungsversuchen ein Teil der reflektierten Strahlung der Reaktion zugute. Arbeitet man aber, wie es bei diesen Versuchen immer der Fall war, bei starker Absorption, so wird die reflektierte Strahlung verschwindend klein und kann vernachlässigt werden.

Hat man s_S bestimmt, so ergibt sich die Zahl der in der Stunde absorbierten Quanten $h\nu$:

$$\frac{3600 \cdot 2{,}71 \cdot 10^{-6} \cdot 4{,}189 \cdot 10^{7} \cdot s_S \cdot 1{,}31 \cdot \lambda \cdot 10^{-7}}{6{,}543 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 2{,}727 \cdot 10^{14} \cdot \lambda \cdot s_S,$$

wo λ die Wellenlänge in mμ ist.

Monochloressigsäure 0,5 n, $\lambda = 253{,}6$ mμ.

Versuch	Stunden	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm
49	1	2,5
55	2	5,0
50	3	7,2
54	4	8,9
53	5	11,9
48	6	18,8
46	7	16,5
47	8	19,0
Summiert:	36	84,8
In der Stunde im Mittel:		2,4

Der Titer der Silbernitratlösung war 0,00195 n; da das analysierte Volumen 2/3,34 desjenigen der Küvette war, ist die Zahl der gespaltenen Molekel während derselben Zeit:

$$2{,}4 \,.\, 0{,}00195 \,.\, 10^{-5} \,.\, 6{,}062 \,.\, 10^{23} \,.\, 3{,}34/2 = 2{,}4 \,.\, 1{,}974 \,.\, 10^{16} = 4{,}7 \,.\, 10^{16}.$$

Monochloressigsäure 0,3 n, $\lambda = 253{,}6$ mμ.

Versuch	Stunden	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm
61	1	2,2
64	2	3,3
58	3	5,6
59	4	7,4
60	5	9,0
57	6	10,5
62	7	12,9
63	8	14,0
Summiert:	36	64,9
In der Stunde im Mittel:		1,8

Anzahl der gespaltenen Molekeln in der Stunde 3,6 . 10^{16}.

Die Intensitätsmessungen ergaben:

$$s = 0{,}80, \quad s_Q = 0{,}71, \quad s_W = 0{,}62, \quad s_{W+S}(0{,}5 \text{ n Säure}) = 0{,}09,$$
$$s_{W+S}(0{,}3 \text{ n Säure}) = 0{,}17,$$

daraus berechnet sich:

	0,5 n Säure	0,3 n Säure
s_S	0,65	0,55
$d \,.\, \alpha_S$ (mit dekadischen Logarithmen gerechnet) .	0,84	0,56
$d \,.\, \alpha_S$ berechnet für 1 n Säure	1,7	1,9
Anzahl abs. Quanten in der Stunde	4,5 . 10^{16}	3,8 . 10^{16}
Anzahl gesp. Molekeln in der Stunde	4,7 . 10^{16}	3,6 . 10^{16}
Güteverhältnis	1,05	0,95

Den Fehler in der Bestimmung der Anzahl Quanten schätze ich auf ± 10 Proz.; für die Anzahl gespaltener Molekeln dürfte der Fehler ± 5 Proz. sein. In dem Güteverhältnis entspricht die Genauigkeit dann ± 11 Proz. Die Untersuchung zeigt somit, daß die Spaltung der Monochloressigsäure dem Einsteinschen Gesetz gehorcht.

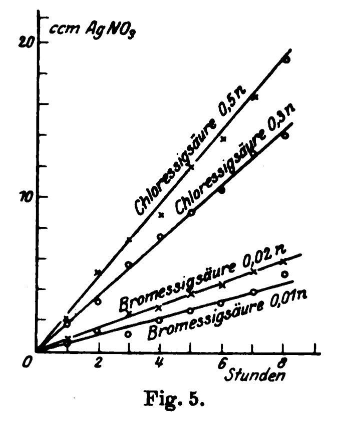


Fig. 5.

Wie man aus den Tabellen und der Fig. 5 ersieht, ist die gespaltene Menge der Belichtungszeit proportional. Bei allen meinen Versuchen blieb ja auch die totale Spaltung unter 3 Proz. der vorhandenen Menge Säure.

Zur Kontrolle, daß die Lichtstärke über die ganze Fläche der Blende dieselbe war, wurde noch eine Versuchsreihe mit 0,5 n Chloressigsäure angestellt, wobei eine Blende mit nur 0,49 qcm Öffnung verwendet wurde.

Monochloressigsäure 0,5 n, $\lambda = 253{,}6\ m\mu$, kleine Blende.

Versuch	Stunden	$AgNO_3\ 10^{-2}$ ccm
67	2	1,1
69	4	3,5
65	6	4,6
70	8	6,0
68,71	10	7,7
66	12	9,4
Summiert:	42	32,3
In der Stunde im Mittel:		0,77

Titer der Silbernitratlösung 0,00193 n.

Anzahl der gespaltenen Molekeln in der Stunde $0{,}77 \cdot 1{,}949 \cdot 10^{16} = 1{,}5 \cdot 10^{16}$.

Diese kleine Blende war zu Intensitätsmessungen ungeeignet. Da ich aber nur kontrollieren wollte, daß die Intensität in der Mitte der Blende und am Rande die gleiche war, konnte ich das folgende Verfahren benutzen. Man bestimmt die Zahl der absorbierten Quanten bei Versuchen mit der großen Blende; ist die Strahlung dieselbe über die ganze Fläche, so wird unter Verwendung der kleinen Blende von dieser Zahl nur ein Bruchteil gleich dem Verhältnis der Blendenflächen absorbiert. Es wurde bestimmt

$$s = 0{,}71$$

und daraus unter Benutzung der früher gefundenen Werte:

Zahl der absorbierten Quanten in der Stunde (große Blende)

$$4{,}5 \,.\, 10^{16} \,.\, 0{,}71/0{,}80,$$

Zahl der absorbierten Quanten (kleine Blende)

$$4{,}5 \,.\, 10^{16} \,.\, \frac{0{,}71 \,.\, 0{,}49}{0{,}80 \,.\, 1{,}31} = 1{,}5 \,.\, 10^{16},$$

Güteverhältnis = 1,0.

Diese Kontrolle zeigt, daß die Intensität bei der großen und kleinen Blende dieselbe ist. Für die folgenden Untersuchungen wurde nur die große Blende verwendet. Alle Berechnungen von den aus den Experimenten erhaltenen Mittelwerten an sind mit vierzifferigen Zahlen ausgeführt, um keine Fehler herbeizuführen.

Versuche mit Monobromessigsäure. Die Bromessigsäure, welche verwendet wurde, war ebenfalls von Kahlbaum bezogen; frisch bereitete Lösungen enthielten kaum nachweisbare Mengen Bromionen. Beim Belichten mit Strahlung von den Wellenlängen 360 mμ und 313 mμ wurde keine Reaktion erhalten. Im Lichte der Linie 266 mμ wurde eine sehr kleine Spaltung konstatiert. Für die Messungen kam somit auch in diesem Falle nur die Strahlung $\lambda = 253{,}6$ mμ in Frage. Es stellte sich nun heraus, daß der molare Extinktionskoeffizient der Bromessigsäure für diese Strahlung etwa 25 mal größer ist als derjenige der Chloressigsäure. Für die Versuche mit jener mußte die Konzentration deshalb entsprechend kleiner gewählt werden. Zwei Belichtungsreihen mit 0,02 und 0,01 normalen Lösungen wurden angestellt. Die Analyse geschah in derselben Weise wie die Chlorbestimmung. Die Potentialkurve hat im Wendepunkte einen steileren Verlauf bei der Bromtitrierung als bei der Chloranalyse, weil die Löslichkeit des Silberbromids um eine Zehnerpotenz kleiner ist als die des Chlorids (Fig. 3 und 4).

Monobromessigsäure 0,02 n, $\lambda = 253{,}6$ mμ.

Versuch	Stunden	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm
80	1	0,7
82	2	1,4
84	3	2,5
83	4	2,9
77	5	3,7
81	6	4,3
79	7	5,1
78	8	5,9
Summiert . .	36	26,5
In der Stunde im Mittel . .		0,74

Anzahl gespaltener Molekeln $1{,}949 \,.\, 10^{16} \,.\, 0{,}74 = 1{,}4 \,.\, 10^{16}$.

Monobromessigsäure 0,01 n, $\lambda = 253{,}6$ mμ.

Versuch	Stunden	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm
89	1	0,5
92	2	1,4
90	3	1,1
94	4	2,0
91	5	2,7
88	6	3,2
87	7	4,0
86	8	5,0
Summiert. .	36	19,9
In der Stunde im Mittel . .		0,55

Anzahl gespaltener Molekeln $1{,}1 \cdot 10^{16}$.

Die Intensitätsmessungen ergaben:

$$s = 0{,}71, \quad s_Q = 0{,}61, \quad s_W = 0{,}53, \quad s_{W+S}\,(0{,}02\ \mathrm{n}) = 0{,}07,$$
$$s_{W+S}\,(0{,}01\,\mathrm{n}) = 0{,}15,$$

daraus berechnet sich:

	0,02 n Säure	0,01 n Säure
s_S	0,59	0,48
$d \cdot \alpha_S$ (mit dekadischen Logarithmen gerechnet) .	0,88	0,55
$d \cdot \alpha_S$ berechnet für 1 n Säure	44	55
Anzahl abs. Quanten in der Stunde	$4{,}1 \cdot 10^{16}$	$3{,}3 \cdot 10^{16}$
Anzahl gesp. Molekeln in der Stunde	$1{,}4 \cdot 10^{16}$	$1{,}1 \cdot 10^{16}$
Güteverhältnis	0,35	0,32

Die Fehler in der Bestimmung der Anzahl Quanten und der Anzahl gespaltener Molekeln dürften je $\pm$ 10 Proz. betragen; der Fehler im Güteverhältnis ist somit $\pm$ 14 Proz. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten molaren Extinktionskoeffizienten ist nicht gut; für die Berechnung von solchen Koeffizienten ist diese Methode mit starker Absorption ungeeignet, weil der prozentisch große Fehler in der Messung eines kleinen Galvanometerausschlages zu einem prozentisch gleich großen Fehler im Koeffizienten Veranlassung gibt. Umgekehrt ist eine starke Absorption sehr unempfindlich auch gegen große Schwankungen in α, was direkt aus den Eigenschaften der Funktion $1 - e^{-x}$ für große x-Werte gefolgert werden kann. Für die Bestimmung der Absorption der Säure hat die Unsicherheit in α_S wenig Bedeutung, zumal da die Korrektion wegen der Absorption des Wassers klein ist (höchstens 10 Proz.).

Wie Coehn und Stuckardt [1]) gezeigt haben, fängt gasförmiger Bromwasserstoff bei 264 mμ, Chlorwasserstoff erst bei 222 mμ an, das

[1]) ZS. f. phys. Chem. **91**, 722, 1916.

Licht unter Spaltung zu absorbieren. Wegen des kleinen Güteverhältnisses bei der Bromessigsäurespaltung konnte man nun glauben, daß der gebildete Bromwasserstoff einen Teil der Strahlung absorbiert, indem er oxydiert wird. Das ist aber von vornherein unwahrscheinlich, denn die Spaltung erwies sich von der ursprünglich vorhandenen Menge Bromwasserstoff unabhängig. Auch änderten Lösungen von Bromwasserstoff allein und in einer Konzentration, wie diese in den Reaktionslösungen gefunden wurde, bei der Belichtung nicht ihren Titer.

Versuche in neutralen und alkalischen Lösungen. Es lag nahe zu untersuchen, wie das Güteverhältnis herauskommen würde, wenn die Konzentration der $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen variiert wurde. Um die schlechte Ausbeute der Bromessigsäurespaltung zu erklären, könnte man sich folgende Vorstellung über den Reaktionsverlauf machen. Ein Bromessigsäuremolekül (oder -ion), das ein Quantum aufgenommen hat, bleibt nur während einer kurzen Zeit in seinem aktiven Zustande. Stößt es innerhalb dieser Zeit mit einem OH'-Ion zusammen, so geht die Reaktion vor sich, indem OH und Cl Platz wechseln. Das Güteverhältnis muß dann mit wachsender OH'-Konzentration größer werden, weil dabei die Wahrscheinlichkeit eines wirksamen Stoßes wächst. Um zu prüfen, ob diese Auffassung richtig ist, führte ich zwei Versuchsreihen aus, die eine in einer neutralen, 0,02 normalen Lösung von Natriumbromacetat, die andere in einer ähnlichen Lösung von derselben Konzentration, die aber außerdem in bezug auf NaOH 0,02 n war. Bei den Versuchen mit der alkalischen Lösung konnte die früher benutzte Küvette nicht verwendet werden, da der Siegellack von dem Alkali schnell angegriffen wurde. Piceïn erwies sich wiederum gegen die Reaktionslösungen als ziemlich beständig.

Weil die Titrierung in saurer Lösung vorgenommen werden muß, wurde im Titrierungsgefäß aus einer Mikrobürette 0,1 ccm 2 n Salpetersäure zugesetzt. In der alkalischen Lösung geht die Dunkelreaktion bedeutend schneller vor sich als die Lichtreaktion. Da die Analyse in der Weise ausgeführt wurde, daß man zuerst die Parallelprobe mit der unbelichteten Lösung titrierte, was etwa 25 Minuten in Anspruch nahm, und dann die belichtete Probe, mußte die Spaltung zufolge der Dunkelreaktion während dieser Zeit berücksichtigt werden. Die Zimmertemperatur war sehr konstant, weshalb die Geschwindigkeit dieser Reaktion in besonderen Versuchen bestimmt und daraus die Korrektion berechnet werden konnte. In zwei unbelichteten Proben wurde folgende Spaltung erhalten:

Zeit	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm	Berechnet für 30 Minuten
102 Minuten	3,7	1,09
411 „	14,8	1,08

Daraus berechne ich eine Korrektion von — 1,1. In der Tabelle über die Versuche in alkalischer Lösung sind die korrigierten Werte in der vierten Kolumne gegeben.

Natriumbromacetat 0,02 n, $\lambda = 253,6\ m\mu$.

Versuch	Stunden	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm
112	2	1,9
110	4	3,3
111	6	4,0
106	8	6,1
Summiert . .	20	15,3
In der Stunde im Mittel . .		0,77

Zahl der gespaltenen Molekeln $1,5 \cdot 10^{16}$.

Natriumbromacetat 0,02 n in 0,02 n NaOH, $\lambda = 253,6\ m\mu$.

Versuch	Stunden	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm korr.
116	2	2,7	1,6
117	4	4,6	3,5
115	6	6,2	5,1
114	8	7,5	6,4
Summiert .	20	—	16,6
In der Stunde im Mittel			0,83

Zahl der gespaltenen Molekeln $1,6 \cdot 10^{16}$.

Das bei diesen zwei Versuchsreihen verwendete destillierte Wasser zeigte keine Lichtabsorption; dagegen absorbiert das Alkali, das der Bromessigsäure in beiden Fällen zugeführt wurde, ziemlich stark. Wie in den früheren Versuchen wurden s und s_Q gemessen, und zwar für jede Versuchsreihe für sich, da die Intensität der Strahlung in den beiden Fällen verschieden war. Die Absorptionskonstanten für die Lauge wurden durch besondere Messungen bestimmt, die in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt worden sind. In dieser gibt s_1 den Galvanometerausschlag an, welcher hinter der mit der betreffenden Lösung gefüllten Küvette gemessen wurde: $d.\alpha$ ist wie vorher der dekadischen Absorptionskonstante der Lösung proportional. Da die Lichtintensität sehr schwankte, mußte eine größere Anzahl Messungen zu jedem Mittel in der Tabelle angestellt werden; trotzdem sind die Fehler in $d.\alpha$ ziemlich groß.

Lösung	s	s_Q	s_1	$d.\alpha$
NaOH 0,04 n	0,59	0,52	0,35	$0{,}17_2$
NaOH 0,04 n	0,59	0,52	0,30	$0{,}23_9$
NaOH 0,02 n	0,55	0,47	0,31	$0{,}18_1$
H_2SO_4 0,04 n	0,59	0,52	0,50	$0{,}01_7$
Na_2SO_4 0,04 n	0,59	0,52	0,32	$0{,}21_1$

Aus den drei ersten Zahlen der fünften Kolumne berechnet sich, wenn man die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes voraussetzt, für $d.\alpha$ bei 0,04-normaler NaOH $0{,}23_7$. Vergleicht man damit die entsprechenden Werte für Schwefelsäure und Natriumsulfat, so erhellt folgendes. Wenn Anionen und Kationen unabhängig voneinander absorbieren, und wenn die kleine Absorption der Schwefelsäure, die übrigens unter der Fehlergrenze liegt, als Absorption des SO_4-Ions angesehen wird, so ist $d.\alpha$ für 0,04 n $Na^{\cdot} = 0{,}19_4$ und für 0,04 n $OH' = 0{,}04_3$. Bei den Versuchen in neutraler und schwach alkalischer Lösung kann man von der kleinen Absorption der OH-Ionen absehen; mit dieser Vereinfachung ist im folgenden die Absorption der Bromessigsäure berechnet, in Gegenwart absorbierender $Na^{\cdot}$-Ionen mit $d.\alpha = 0{,}09_7$ bzw. $0{,}19_4$.

	Neutrale Lösung	Alkalische Lösung
s	0,61	0,59
s_Q	0,54	0,52
s_1	0,08	0,05
s_S	0,46	0,43
Anzahl abs. Quanten in der Stunde	$3{,}2 \cdot 10^{16}$	$3{,}0 \cdot 10^{16}$
Anzahl gesp. Molekeln in der Stunde . . .	$1{,}5 \cdot 10^{16}$	$1{,}6 \cdot 10^{16}$
Güteverhältnis	0,47	0,54

Wenn man die OH'-Konzentration vergrößert, wächst somit die Ausbeute. Daß diese wirklich von der Azidität abhängig ist und mit den $Na^{\cdot}$-Ionen nichts zu tun hat, zeigt die folgende Versuchsreihe, wo 0,02 n Bromessigsäure in 0,04 n Natriumsulfatlösung belichtet wurde.

Bromessigsäure 0,02 n in Na_2SO_4 0,04 n, $\lambda = 253{,}6\ m\mu$.

Versuch	Stunden	$AgNO_3$ 10^{-2} ccm
121	2	1,3
122	4	1,8
120	6	2,6
119	8	4,1
Summiert . .	20	9,8
In der Stunde im Mittel . .		0,49

Es wurde bestimmt:

$$s = 0{,}55, \quad s_Q = 0{,}47, \quad s_1 = 0{,}05, \quad s_S = 0{,}39,$$

wobei $d.\alpha$ für 0,04 n Natriumsulfat $= 0{,}21_1$ gesetzt wurde.

Anzahl gesp. Molekeln in der Stunde	$0{,}96 . 10^{16}$
Anzahl abs. Quanten in der Stunde	$2{,}7 \; . 10^{16}$
Güteverhältnis	0,36

Durch die Anwesenheit lichtabsorbierender Natriumionen wird also das Güteverhältnis der Reaktion nicht beeinflußt.

Beim Steigern der OH'-Konzentration wurde eine Vergrößerung der photochemischen Ausbeute gefunden. Es muß nun untersucht werden, ob diese Vergrößerung von einer solchen Größenordnung ist, wie man sie aus der erwähnten Auffassung über den Verlauf der Reaktion erwarten müßte. Eine aktivierte Molekel möge die Lebensdauer z und die Geschwindigkeit u haben. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine solche Molekel während der Zeit z nach der Aufnahme eines Quantums mit einem OH-Ion zusammenstößt und reagiert, ist dann

$$1 - e^{-z.u/l}, \tag{1}$$

wo l die mittlere freie Weglänge beim Stoß zwischen zwei OH-Ionen und somit der OH'-Konzentration umgekehrt proportional ist. Nimmt man an, daß nur ein gewisser Bruchteil aller Zusammenstöße zur Reaktion führt — nämlich nur diejenigen, bei denen die stoßenden Molekeln eine gewisse gegenseitige Lage oder dergleichen haben —, so wird der Exponent mit diesem Bruch multipliziert, sonst ändert sich aber nichts. Ist u für die verschiedenen Bromessigsäuremolekeln verschieden und hat eine Verteilungsfunktion $V(u)$, so ist die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes

$$\int_{u=0}^{\infty} (1 - e^{-z.u/l})\, d\, V(u).$$

Variiert auch z mit einer Verteilungsfunktion $W(z)$, so erhält man statt dessen

$$\int_{u=0}^{\infty} \int_{k=0}^{\infty} (1 - e^{-z.u/l})\, d\, V(u)\, d\, W(z).$$

Für eine Überschlagsrechnung darf man u und z als konstant ansehen, wenn die Verteilung eine solche ist, daß die Wahrscheinlichkeit für einen gewissen Wert x_1 der Variablen nahe gleich Eins ist, für andere Werte aber mit dem Abstand von x_1 schnell gegen Null abnimmt. Das gilt von der Geschwindigkeitsverteilung; wir wollen annehmen, daß dies auch für die Verteilung von z der Fall ist. Die Wahrscheinlichkeit P der Reaktion wird dann durch (1)

ausgedrückt, oder wegen der Proportionalität von $1/l$ und c (Konzentration der OH-Ionen):

$$P = 1 - e^{-A \cdot c},$$

wo A eine Konstante ist. Gemäß der Annahme sollte P dem Güteverhältnis G gleich sein. Setzt man aber P gleich einem der für G gefundenen Werte, so findet man, daß P schon bei einer um eine Zehnerpotenz größeren OH'-Konzentration größer als 0,98 wird, während G für eine Steigerung der OH'-Konzentration von 10^{-12} n bis auf 10^{-2} n nur von 0,35 auf 0,54 steigt.

Diese Überlegung zeigt, daß die Spaltung nicht als eine einfache Stoßreaktion zwischen einer vom Lichte aktivierten Molekel und den OH-Ionen der Lösung aufzufassen ist. Der Vorgang, durch welchen eine Bromessigsäuremolekel (oder -ion), die ein Quantum $h\nu$ aufgenommen hat, mit Wasser Bromwasserstoff und Glykolsäure gibt, ist wohl deshalb wahrscheinlich recht kompliziert. Es wäre sehr interessant gewesen zu sehen, ob das Güteverhältnis mit steigender OH'-Konzentration einen Grenzwert erreicht. Die große Geschwindigkeit der Dunkelreaktion in alkalischer Lösung bringt es aber mit sich, daß die Messungen sehr ungenau werden, falls man nicht erhebliche Lichtintensitäten zur Verfügung hat.

Zusammenfassung.

1. Mit der elektrometrischen Titrierungsmethode war es noch möglich, Chlor- und Bromionen in Mengen, die nur 0,001 mg Silberfällung entsprachen, zu bestimmen. Die photochemische Spaltung wässeriger Monochloressigsäure geht im Lichte von 253,6 mμ gemäß dem Einsteinschen Gesetz vor sich. Die Grenze der wirksamen Strahlung nach der Seite größerer Wellenlängen liegt zwischen 266 und 313 mμ.

2. Die Spaltung der Monobromessigsäure gehorcht unter denselben Bedingungen dem Äquivalentgesetz nicht; das Güteverhältnis ist etwa 0,34. Das Licht fängt auch in diesem Falle zwischen 266 und 313 mμ an, wirksam zu werden. Der molare Extinktionskoeffizient für 253,6 mμ ist rund 25 mal größer als bei Chloressigsäure.

3. Für die Bromessigsäure wächst das Güteverhältnis, wenn man von sauren Lösungen über neutrale nach alkalischen übergeht; diese Steigerung kann nicht durch die Annahme einer einfachen Stoßreaktion zwischen aktiven Molekeln und OH-Ionen erklärt werden.

Stockholm, Chemisches Laboratorium der Universität.



Über den Energieverbrauch bei der Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.

Von L. Grebe in Bonn.

(Eingegangen am 17. April 1924.)

Das Resultat von Boos, daß Röntgenstrahlen kürzerer Wellenlänge für die Luftionisation eine größere Energie verbrauchen als solche längerer Wellenlänge, wird durch die Tatsache erklärlich, daß bei kurzwelligen Röntgenstrahlen außer den verhältnismäßig schnellen Photoelektronen noch langsame Comptonelektronen erzeugt werden. Diese verbrauchen eine verhältnismäßig große Energie, während ihre ionisierende Wirkung nur gering ist.

In einer auf Veranlassung des Verf. ausgeführten Untersuchung hat B. Boos [1]) die Frage nach dem Energieverbrauch bei der Luftionisation durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge nach einer bolometrischen Methode experimentell untersucht, und hat dabei das zunächst unerwartete Resultat erhalten, daß für die kurzwelligeren Strahlen von im Mittel 0,325 Å.-E. der Energieverbrauch für gleiche Ionisation etwa dreimal so groß war als für eine langwelligere Strahlung von im Mittel 0,56 Å.-E. Das Resultat war um so weniger erwartet, als eine auf durchaus plausible Annahmen gegründete Rechnung von Holthusen [2]) einen entgegengesetzten Effekt voraussehen ließ, also eine stärkere Ionisation für die kurzwelligeren Strahlen ergab. Es sind deshalb gegen die Boossche Arbeit Einwendungen erhoben worden, von denen eine von Kulenkampff [3]) der Berechtigung nicht entbehrt. Boos hatte nämlich bei der Berechnung der in Luft absorbierten Energie nicht den wahren Absorptionskoeffizienten eingesetzt, sondern den Gesamtschwächungskoeffizienten benutzt, in der irrigen Annahme, daß die gestreute Röntgenstrahlung in einer großen Ionisationskammer noch praktisch vollkommen zur Trägerbildung ausgenutzt werde. Leider ist dieser Irrtum dem Verf. bei der Durchsicht der Arbeit entgangen. Wenn man indessen diesen Fehler berichtigt, so bleibt zwar nicht vollkommen quantitativ, jedenfalls aber qualitativ das Resultat bestehen, daß die harten Strahlen viel schwächer ionisieren als die weicheren; und neuere im hiesigen Institut nach einer ganz anderen Methode im Gange befindliche

---

[1]) B. Boos, ZS. f. Phys. 10, 1, 1922. Grebe, Fortschr. auf dem Gebiet d. Röntgenstr. 30, 177, Kongreßheft 1922.

[2]) Holthusen, Fortschr. auf dem Gebiet d. Röntgenstr. 26, 211, 1919.

[3]) Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69, 582, Anm., 1922.



Untersuchungen, über die später zu berichten sein wird, scheinen dies Ergebnis durchaus zu bestätigen.

Es scheint mir nun, als ob dieses Ergebnis mit neueren Forderungen der Theorie vollkommen im Einklang stände. Holthusens Ansatz über die Wellenlängenabhängigkeit der Ionisation beruht auf der Voraussetzung, daß die Absorption der Röntgenstrahlen in Luft in einer quantitativen Umwandlung der Wellenenergie in Elektronenenergie besteht, wobei für die Umwandlung das Einsteinsche Gesetz

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = h \cdot \nu$$

Gültigkeit haben soll. Diese Elektronen, die demnach für eine bestimmte Strahlungsfrequenz alle die gleiche Geschwindigkeit besitzen, bewirken dann die eigentliche Ionisation. Jedes Elektron erzeugt eine Anzahl von Trägern, deren Anzahl Holthusen den Angaben von Lenard [1]) entnimmt, nach denen ein schnelles Elektron weit mehr Träger erzeugt, als im Vergleich zu einem langsameren seiner Energie entsprechen sollte (s. die Tabelle am Schluß). Dieser Einfluß ist größer als der der Vergrößerung der Quanten bei kürzeren Wellenlängen, durch die die Zahl der primär erzeugten Elektronen bei gleicher absorbierter Energie sich verringert. Der Effekt ist schließlich der, daß bei gleichen in Luft absorbierten Röntgenstrahlenergien die gebildete Trägerzahl bei kürzerer Wellenlänge größer ist als bei längerer. Boos berechnet für seine Wellenlängen aus Holthusens Angaben etwa $^3/_4 : 1$ (statt des experimentell gefundenen Wertes 3 : 1) für die Ionisation durch die weicheren bzw. härteren Strahlen bei gleicher absorbierter Energie.

Schien nun bisher der Holthusensche Ansatz den Verhältnissen vom theoretischen Standpunkt angenähert zu entsprechen, so ist durch die Comptonschen Arbeiten die Frage in ein neues Stadium getreten, und zwar scheinen hier die theoretischen Forderungen durchaus mit dem Experiment — dem Sinne nach wenigstens — in Einklang zu kommen. Compton [2]) hat experimentell und Debye [3]) gleichzeitig mit Compton theoretisch gezeigt, daß durch Streuung von Röntgenstrahlen an freien Elektronen diese letzteren eine Rückstoßwirkung erfahren, während die Wellenlänge des die Streuung verursachenden Quantes sich vergrößert. Neben der gestreuten Strahlungsenergie tritt also eine Elektronenenergie auf, die zur Bildung sehr wenig durchdringender Kathodenstrahlen Anlaß gibt. Die Existenz dieser

[1]) Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Abh. Heidelb. Akad., Math.-nat. Kl., Nr. 5, 1918.

[2]) Compton, Phys. Rev. 21, 483, 1923.

[3]) Debye, Phys. ZS. 24, 161, 1923.



Comptonschen Sekundärelektronen ist von C. T. R. Wilson[1]) nach der Nebelmethode und von W. Bothe[2]) nach ebendieser Methode sowie aus Messungen der Druckabhängigkeit der Ionisation nachgewiesen worden. Damit entfällt aber der Hauptpunkt der Holthusenschen Theorie, daß bei der Röntgenstrahlenabsorption die Umwandlung der Strahlenenergie in Elektronenenergie ausschließlich nach der Einsteinschen Formel des Photoeffektes vor sich geht. Vielmehr wird gerade bei den kürzeren Wellen, worauf z. B. Frl. Meitner[3]) hingewiesen hat, der Photoeffekt immer unwahrscheinlicher und der Comptoneffekt immer wahrscheinlicher, so daß gerade bei diesen kurzen Wellen die Umwandlung der Energie immer mehr auf Rechnung der Energie langsamer Elektronen kommen wird, während die Energie der schnellen Photoelektronen einen immer kleineren Bruchteil der absorbierten Gesamtenergie ausmacht. Dann ist aber nach der Lenardschen Tabelle[4]), aus der einige Zahlen hier wiedergegeben seien, die von diesen Elektronen gebildete Trägerzahl klein im Verhältnis zu der von den erzeugenden Elektronen getragenen Energie; und sie wird um so kleiner werden, je mehr die Zahl der Photoelektronen gegen die Zahl der Elektronen aus dem Comptoneffekt zurücktritt, d. h. bei abnehmender Wellenlänge der ionisierenden Röntgenstrahlen.

Geschwindigkeit des erzeugenden Kathodenstrahls in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit	Trägerzahl T	Energie E in willkürlichem Maß	$\frac{T}{E}$
0,1	2	1	1
0,2	20	4	2,5
0,3	100	9	5,5
0,4	250	16	7,8
0,5	580	25	10,8
0,6	1150	36	16
0,7	2000	49	20

Änderung der Energie im Verhältnis 1 : 50 bewirkt Änderung der Trägerzahl im Verhältnis 1 : 1000 bei einer Geschwindigkeitsänderung von 0,1 bis 0,7 Lichtgeschwindigkeit.

Die genaue Kenntnis der Abhängigkeit der Ionisierung von der Wellenlänge wird vielleicht auch ein Mittel geben können, um die Verteilung des Energieumsatzes auf die beiden Prozesse: Photoeffekt und Comptoneffekt zu ermitteln.

Bonn, Röntgen-Institut, 10. April 1924.

---

[1]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 1, 1923.
[2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 319, 1923; ebenda **20**, 237, 1923.
[3]) Meitner, ZS. f. Phys. **22**, 335, 1924.
[4]) Lenard, a. a. O. Tab. IV, S. 363.

Über die durch strömende Gase transportierte Energie und eine von Martin Knudsen entdeckte thermische Erscheinung[1].

Von **Sophus Weber** in Leiden.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1924.)

Die Untersuchungen von Bohr über den Energietransport durch diffundierende Partikel werden in Kürze besprochen und für einige von den Resultaten werden direkte Ableitungen gegeben. — Auf Anregung von Bohr werden diese Resultate verwendet, um eine von Martin Knudsen beschriebene thermische Erscheinung zu erklären. — Durch Überlassung von einigen vorläufigen, früher nur teilweise veröffentlichten Messungen von Martin Knudsen wird die quantitative Übereinstimmung untersucht. Zum Schluß wird eine Neuberechnung des kinetischen Wärmeeffekts von Gaede unternommen und die theoretischen Werte mit den Beobachtungen verglichen.

§ 1. In seiner Arbeit über die Elektronentheorie der Metalle hat Niels Bohr[2]) den Energietransport durch diffundierende Partikel untersucht und gefunden, daß die Größe der transportierten Energie von den Umständen, unter denen die Diffusion stattfindet, abhängt. Dies Resultat ist, wie Bohr in seiner Arbeit, leider nur in der dänischen Sprache veröffentlicht, weiter entwickelt hat, von der größten Bedeutung für die theoretischen Ergebnisse der Elektronentheorie, z. B. für den Ausdruck für das Verhältnis zwischen Elektrizitäts- und Wärmeleitung usw. Den Einfluß hiervon auf die Erklärung des Peltier- und Thomsoneffekts, hat Bohr außerdem in einer kleinen Abhandlung in Phil. Mag. (Juni 1912, S. 984) auseinandergesetzt, und er gibt auch hier eine Formel für den Energietransport durch Elektronen, wenn diese zwischen feste Kraftzentren diffundieren, die auf die Elektronen Kräfte, umgekehrt proportional der $s$ten Potenz der Entfernung, ausüben. In diesem Falle ist das Resultat von Bohr folgendes: „Wenn eine Einheit der Elektrizität durch einen Querschnitt transportiert wird, geht durch denselben Querschnitt eine Menge kinetischer Energie gleich

$$\frac{2s}{s-1}\cdot\frac{k}{\varepsilon}\cdot T,$$

[1]) Mitgeteilt in der Sitzung der „Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging" zu Amsterdam am 24. November 1923.

[2]) Niels Bohr, Studier over Metallernes Elektronteori. København 1911. Vgl. auch S. 70, Fußnote 2.

also für ein Elektron mit Ladung ε oder für eine Partikel die kinetische Energie:

$$\frac{2s}{s-1} \cdot k \, . \, T,$$

wo $\frac{3}{2} kT$ die mittlere Energie eines Gasmoleküls bei der Temperatur T bezeichnet.

Für $s = \infty$, was mit der Diffusion zwischen harten elastischen Kugeln übereinstimmt, wird der Energietransport für ein Elektron oder eine Partikel $2kT$.

Die Verhältnisse in der Elektronendiffusion sind in diesem Falle genau dieselben wie bei der Diffusion eines Gases in einen porösen Körper oder in die Knudsensche Molekularströmung.

Für $s = 5$ erhält man, wie bekannt, durch die Maxwellschen Untersuchungen genau dieselbe Geschwindigkeitsverteilung wie bei der freien Strömung und in diesem Falle gibt die obenstehende Formel einen Wert von $\frac{5}{2} kT$ für ein Elektron oder eine Partikel.

Dies letzte Resultat, das die kinetische Energie, welche in einem strömenden Gase durch eine Fläche in einer bestimmten Richtung transportiert wird,

$$n \cdot \frac{5}{2} kT$$

ist, wo n die Anzahl von Molekülen, die durch die Fläche gehen, bezeichnet, während $\frac{3}{2} kT$ die mittlere Energie der Moleküle ist, scheint im ersten Augenblick unerwartet. Die Erklärung von diesem scheinbaren Paradoxon ist nach Bohr[1]) darin zu suchen, daß außer der kinetischen Energie auch eine Arbeit, $p \, . \, V = n \, . \, kT$, durch die Fläche strömt.

Bevor wir auf die Anwendungen dieser Resultate eingehen, möchte ich in Kürze eine einfache gaskinetische Ableitung dieser Formeln geben.

§ 2. Wir nehmen an, daß das Gas die Temperatur T hat und in der Richtung der X-Achse mit der konstanten Geschwindigkeit u_0 strömt, welche klein sei im Vergleich mit der mittleren Molekülgeschwindigkeit.

---

[1]) Den Zusammenhang mit der transportierten Arbeit hat Professor Bohr mir bei seinem Besuch in Leiden 1919 mündlich mitgeteilt. In demselben Gespräch hat Bohr mich auch auf die Möglichkeit der in dieser Abhandlung gegebenen Erklärung des Knudseneffekts durch den Unterschied im Energietransport, aufmerksam gemacht.

Sind in der Volumeneinheit N Moleküle enthalten, so ist nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz[1]) die Anzahl der Moleküle, welche Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$ und w und $w + dw$ haben, bestimmt durch[2]):

$$dN = A \,.\, N e^{-hm[(u-u_0)^2 + v^2 + w^2]} \, du \, dv \, dw,$$

wo

$$A = \sqrt{\frac{h^3 \,.\, m^3}{\pi^3}}.$$

Durch eine Flächeneinheit in der YZ-Ebene gehen in der Sekunde n Moleküle, wo

$$n = A \,.\, N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} u \, e^{-hm[(u-u_0)^2 + v^2 + w^2]} \, du \, dv \, dw. \qquad (1)$$

Wird $u - u_0 = x$ gesetzt, so erhält man

$$n = N \,.\, u_0,$$

was auch von selbst einleuchtend ist.

Die kinetische Energie, welche von diesen Molekülen durch dieselbe Flächeneinheit transportiert wird, ist gegeben durch:

$$E = A \cdot \frac{1}{2} m \,.\, N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (u^2 + v^2 + w^2) \,.\, u \, e^{-hm[(u-u_0)^2 + v^2 + w^2]} \, du \, dv \, dw.$$

Setzt man auch hier

$$u - u_0 = x,$$

so erhält man unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von u_0:

$$E = A \cdot \frac{1}{2} \cdot m \,.\, N \int_{-\infty}^{+\infty} \left[x^3 + x(v^2 + w^2) + u_0 (3x^2 + v^2 + w^2) \right] e^{-hm(x^2 + v^2 + w^2)} \, dx \, dv \, dw,$$

oder nach einer einfachen Berechnung

$$E = \frac{5}{2} \cdot N u_0 \cdot \frac{1}{2h} = n \cdot \frac{5}{2} k T, \qquad (1)$$

oder das von Bohr angegebene Resultat.

§ 3. Wenn die Moleküle nicht nur translatorische Energie, sondern auch rotatorische Energie, also von den inneren Atombewegungen herrührende Energie, besitzen, so entsteht die Frage, wie groß der Energietransport für diese Form der Energie wird. — Um dies zu

---

[1]) Um das Resultat von Bohr zu erreichen, ist die Einführung einer Voraussetzung über das Verteilungsgesetz nicht notwendig. Zwecks späterer Berechnungen über Gaedes thermo-kinetischen Effekt, habe ich aber schon hier das Maxwellsche Verteilungsgesetz eingeführt.

[2]) J. H. Jeans, The dynamical theory of gases, 1916, S. 26.

berechnen, müssen wir weiter fragen, ob die rotatorische Energie unabhängig von der translatorischen Energie über die Moleküle verteilt ist. Martin Knudsen[1]) hat in seinen Untersuchungen über die molekulare Wärmeleitung die Hypothese aufgestellt, daß beide Energieformen ganz unabhängig voneinander zwischen den verschiedenen Molekülen verteilt sind, doch so, daß der mittlere Wert der einen dem mittleren Wert der anderen Energieart proportional ist. Nennen wir den mittleren Wert der translatorischen bzw. der rotatorischen Energie e_1 und e_2, so erhält man bekannterweise

$$\frac{e_1 + e_2}{e_1} = \varkappa, \quad \text{wo} \quad \varkappa = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{c_p}{c_v} - 1}.$$

Später hat Eucken[2]) diese Hypothese Knudsens zur Berechnung des Verhältnisses zwischen Wärmeleitung und innerer Reibung bei mehratomigen Molekülen verwandt und so eine Formel gefunden, die sehr gut mit den experimentellen Resultaten übereinstimmt[3]).

Benutzen wir dieselbe Hypothese, so wird für mehratomige Moleküle die ganze durch die Flächeneinheit transportierte Energie:

$$E_t = n \cdot \frac{5}{2} k T + n \cdot \frac{3}{2} k T (\varkappa - 1), \tag{2}$$

oder in anderer Form

$$E_t = n \cdot k \cdot T \cdot \frac{c_p}{c_p - c_v}.$$

§ 4. Während der Energietransport in der Poiseuilleschen Strömung durch die obenstehende Berechnung bestimmt ist, liegen die Verhältnisse bei der molekularen Strömung ganz anders, weil die Moleküle in diesem Falle keine gemeinschaftliche Geschwindigkeit besitzen.

Betrachten wir eine reine Molekularströmung bei konstanter Temperatur durch eine lange Röhre, deren Querdimensionen im Vergleich mit der mittleren freien Weglänge der Moleküle verschwindend klein sind, so können wir nach den Untersuchungen von Knudsen annehmen, daß für die von einem Flächenelement der Röhrenwand ausgesandten Moleküle das Kosinusgesetz für die Richtung und das Maxwellsche Verteilungsgesetz für die Geschwindigkeitsverteilung gültig sind.

---

[1]) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 603, 1911.

[2]) A. Eucken, Phys. ZS. **14**, 324, 1913.

[3]) Vgl. J. H. Jeans, l. c. 1916, S. 317.

Für den stationären Strömungszustand [1]) wird die in der Sekunde durch den Querschnitt der Röhre gehende Anzahl von Molekülen bestimmt durch:

$$n = \frac{1}{2} A \cdot \frac{d}{dl} \int_0^\infty c\,dN, \quad \text{wo} \quad dN = N.4\pi \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-hmc^2} c^2 dc$$

oder

$$n = \frac{1}{2} A \bar{c} \cdot \frac{dN}{dl} \cdot$$

N bezeichnet die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit und $\frac{dN}{dl}$ die Variation dieser Anzahl längs der Röhre. $\frac{dN}{dl}$ ist eine Konstante, weil die Temperatur und dadurch die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ eine Konstante ist.

$A = \int dS \int R\,d\varepsilon$ ist eine Größe, die durch die Abmessungen der Röhre bestimmt wird [2]). — Für eine kreisförmige, zylindrische Röhre ist A bekanntlich $\frac{4\pi}{3} R^3$. Für die von diesen n Molekülen durch den Querschnitt transportierte kinetische Energie erhält man:

$$E_1 = \frac{1}{2} A \cdot \frac{1}{2} m \frac{d}{dl} \int_0^\infty c^3 dN,$$

woraus:

$$\frac{E_1}{n} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{\int_0^\infty e^{-hmc^2} . c^5 dc}{\int_0^\infty e^{-hmc^2} . c^3 dc} = \frac{1}{2} m \cdot \frac{2h^2 . m^2}{h^3 m^3} = \frac{1}{h} = 2kT$$

oder

$$E_1 = n \cdot \frac{4}{2} k . T. \tag{3}$$

Die kinetische Energie, welche in der Molekularströmung durch einen Querschnitt transportiert wird, ist also das Produkt von $\frac{4}{2} kT$ und der Anzahl von Molekülen, welche durch den Querschnitt gegangen sind.

Für die molekulare Effusion bekommt man natürlich dasselbe Resultat.

Setzen wir auch wie in § 3 voraus, daß die rotatorische und translatorische Energie ganz unabhängig voneinander zwischen den

---

[1]) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, 114, 1909.

[2]) Vgl. J. A. ter Heerdt, Dissertation Utrecht, S. 55, 1923.

Molekülen verteilt sind, so erhalten wir für den gesamten Energietransport in der molekularen Strömung:

$$E_{1,t} = n \cdot \frac{4}{2} kT + n \cdot \frac{3}{2} kT (\varkappa - 1) \tag{4}$$

oder

$$E_{1,t} = n \cdot kT \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{c_p + c_v}{c_p - c_v}.$$

§ 5. In seinem Rapport des ersten Solvay-Kongresses beschreibt Martin Knudsen[1]) einige orientierende Versuche, die er im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die thermischen Molekulardrucke ausgeführt hat; in diesen Versuchen, welche unternommen wurden, um eine Umkehrung des thermischen Molekulardruckes nachzuweisen, ließ Knudsen Wasserstoff und atmosphärische Luft durch einen langen Pfropfen von fest gestampfter Glaswolle strömen und entdeckte dadurch, daß ein Temperaturunterschied sich zwischen den zwei Endflächen des porösen Pfropfens einstellte. Wenn der Strömungszustand stationär war, war auch der Temperaturunterschied konstant. An der Austrittsstelle des Pfropfens war die Temperatur am niedrigsten.

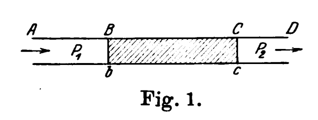


Fig. 1.

In Fig. 1 sind AB und CD die Zuleitungs- und Ableitungsröhre des Gases, während BC den langen Pfropfen von Glaswolle bezeichnet; p_1 und p_2 sind die Drucke des Gases in AB und CD.

Abhängig von den Dimensionen des Apparates und den Größen p_1 und p_2 können in dem stationären Zustande verschiedene Möglichkeiten entstehen.

Der interessanteste Fall ist, daß wir in AB und CD Poiseuillesche Strömung und im Pfropfen reine Molekularströmung haben. — Ist der Zustand stationär, also p_1 und p_2 konstant, so strömt in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt von AB, BC und CD dieselbe Anzahl von Molekülen. — Diese Anzahl nennen wir n.

Durch den Querschnitt von AB und CD, wo wir Poiseuillesche Strömung haben, wird also die Energiemenge

$$E = n \cdot \frac{5}{2} kT + n . K$$

[1]) Martin Knudsen, La théorie cinétique § X, Solvay-congrès 1911. Wenn ich hier diese Versuche Professor Knudsens noch ausführlicher beschreiben kann und auch einige weitere Zahlenwerte geben kann, so ist dies nur dadurch möglich geworden, daß Professor Knudsen mir sein Versuchsjournal vom Jahre 1910 überlassen hat. — Ich möchte beifügen, daß diese Bestimmungen von seiten Professor Knudsens nur orientierende Versuche waren; nachdem sie aber unter gut definierten Versuchsbedingungen durchgeführt worden sind, erlauben sie sicher die Verwendung, welche ich in dieser Abhandlung davon mache.

transportiert, während eine Energiemenge

$$\varepsilon = n \cdot \frac{4}{2} kT + n . K$$

durch den Querschnitt des porösen Pfropfens hindurchgeht. $n.K$ bezeichnet die transportierte Menge von innerer Energie; wo diese nach dem Obenstehenden in beiden Fällen dieselbe ist, vernachlässige ich in dem Folgenden diese Größe.

Wir sehen hieraus, daß in diesem Falle in der Zeiteinheit eine Energiemenge, $E - \varepsilon = n \cdot \frac{1}{2} kT$, an der Übergangsstelle Bb frei wird, während dieselbe Energiemenge an der Übergangsstelle Cc aufgenommen wird. Messen wir also die Temperatur der Wand bei Bb und Cc, so müssen wir bei Bb eine Temperaturerhöhung und bei Cc eine Temperaturerniedrigung gegenüber der Umgebung finden. — Die Temperatur der Umgebung ist natürlich die konstante Temperatur des Systems ohne Strömung.

Die Größe dieses Temperatureffektes wird bestimmt durch die frei gewordene bzw. absorbierte Energie $n \cdot \frac{1}{2} kT$ und die Isolationsbedingungen an den Übergangsstellen Bb und Cc. — Weiter sehen wir, daß der Temperaturunterschied Δt zwischen Bb und Cc ein Temperaturfall sein muß, also in Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur muß der Knudseneffekt das entgegengesetzte Vorzeichen von dem Joule-Thomsoneffekt haben. — Dies stimmt auch genau mit den Experimenten von Knudsen.

In großen Zügen will ich nun erst skizzieren, wie man nach dem Obenstehenden erwarten muß, daß sich der Knudseneffekt mit den Drucken p_1 und p_2 ändert.

1. Sind die Dimensionen des Apparates oder die Drucke p_1 und p_2 so klein, daß wir auch reine Molekularströmung in den Ab- und Zufuhrröhren haben, so wird der Knudseneffekt gleich 0; also

$$\Delta t = 0 \quad \text{für} \quad \lim p_1 = p_2 = 0.$$

2. Sind die Abmessungen und Drucke p_1 und p_2 von solcher Größe, daß wir in den Ab- und Zufuhrröhren Poiseuillesche Strömung haben, während im Pfropfen reine Molekularströmung herrscht (wie oben beschrieben), so bekommen wir einen Temperaturunterschied proportional der durchgeströmten Menge, also proportional $p_1 - p_2$.

Wäre die Wärmeableitung bei Bb und Cc unabhängig von der Art des Gases, so müßte beim selben Druckunterschied nach dem Gesetz der Molekularströmung der Temperatureffekt in Wasserstoff viermal so groß sein wie in Sauerstoff.

Ist in diesem Falle der Pfropfen hinreichend lang, so bekommen wir, wenn wir annäherungsweise annehmen, daß die Wärmeableitung bei *Bb* und *Cc* dieselbe ist, bei *Bb* eine Temperaturerhöhung Δt_1 numerisch gleich groß mit der Temperaturerniedrigung Δt_2 bei *Cc*. Der Temperaturunterschied Δt wird $\Delta t_1 + \Delta t_2$.

3. Ist der Strömungswiderstand des Pfropfens hinreichend groß, so kann bei steigendem Wert von p_1 erreicht werden, daß man Poiseuillesche Strömung in *AB*, *CD* und in dem ersten Stück des Pfropfens hat, während in dessen letztem Stück Molekularströmung herrscht. In diesem Falle, wo also p_1 viel größer als p_2 sein muß, erhält man keine Temperaturerhöhung bei *Bb*. Bei *Cc* erhält man aber die ganze Temperaturerniedrigung. — In diesem Falle müssen der gemessene Temperatureffekt Δt zwischen *Bb* und *Cc* und der gemessene Temperatureffekt Δt_2 zwischen *Cc* und der Umgebung gleich groß sein. Auch in diesem Falle muß in erster Annäherung der Temperatureffekt in Wasserstoff viermal größer sein als in Sauerstoff.

4. Wenn p_1 und p_2 beide so groß werden, daß sowohl in den Röhren *AB* und *CD* wie auch im Pfropfen Poiseuillesche Strömung

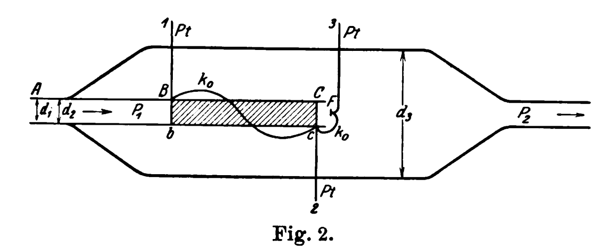


Fig. 2.

herrscht, erhalten wir keinen Temperatureffekt, also $\Delta t = 0$ für $\lim p_1 = p_2 = \infty$. Wir sehen hieraus, daß der Temperatureffekt für das ganze Druckgebiet ein Maximum haben muß; bei den größeren Drucken kann der Joule-Thomsoneffekt aber nicht vernachlässigt werden.

Fig. 2 gibt eine Abbildung des von Martin Knudsen verwendeten Apparates. — Die Konstanten des Apparates waren

$$d_1 = 0{,}645 \text{ cm}, \quad d_2 = 0{,}775 \text{ cm}, \quad d_3 = \text{etwa } 3{,}5 \text{ cm};$$

die Länge des Pfropfens $= BC = 15$ cm.

An der Glaswand bei *Bb* und *Cc* waren die zwei Lötstellen 1 und 2 eines Pt-Konstantan-Thermoelements festgeklemmt, während die dritte Lötstelle mit einer ganz dünnen Platte *F* in dem abströmenden Gase verbunden war. Mit Hilfe des Thermoelementes 1 — 2 wird der Temperaturunterschied Δt zwischen *Bb* und *Cc* bestimmt, während

der Temperaturunterschied Δt_2 zwischen Cc und der Umgebung durch das Thermoelement 2 — 3 gemessen wird [1]).

Während des Versuches war der Strömungsapparat in Fig. 2 in die bekannte Durchströmungsaufstellung von Knudsen [2]) eingeschaltet, wodurch es auch möglich wurde, die Porösität [3]) des Pfropfens mittels Strömungsversuchen mit konstanter Gasmenge zu bestimmen. Hierdurch wird dann die Größe T bestimmt, wo T die durch das Produkt von Volumen und Druck gemessene Gasmenge bezeichnet, die in einer Sekunde vom Druckunterschied 1 durch den Pfropfen getrieben wird.

Die von Knudsen gefundenen Werte sind in untenstehender Tabelle aufgeführt: Δt ist der Temperaturunterschied zwischen Bb und Cc; Δt_2 ist der Temperaturunterschied zwischen Cc und der dünnen Platte im abströmenden Gase (also die Temperatur der Umgebung). Bei Cc ist die niedrige Temperatur.

Wasserstoff				Atmosphärische Luft			
p_1 (mm)	p_2 (mm)	Δt^0	Δt_2^0	p_1 (mm)	p_2 (mm)	Δt^0	Δt_2^0
2,6	0,06	0,06	0,03	2,5	0,04	0,03	0,02
5,7	0,12	0,11	0,06	9,0	0,07	0,07	0,04
84,8	1,5	0,69	0,67	94,6	1,10	0,18	0,20
125,0	3,6	0,73	0,74	161,7	2,34	0,12	0,12
159,0	4,5	0,75	0,79				
182,0	11,0	0,62	0,68				
341,0	21,0	0,20	0,20				

Aus dieser Tabelle sieht man, daß der Knudseneffekt innerhalb der Versuchsgenauigkeit genau so verläuft, wie oben unter 1., 2., 3. und 4. beschrieben.

In den zwei ersten Versuchen ist sowohl in Wasserstoff als in atmosphärischer Luft der Zustand wie unter 2. besprochen, also $\Delta t_2 = \frac{1}{2} \Delta t$ und Δt proportional mit $p_1 - p_2$.

In den darauf folgenden Versuchen wird $\Delta t_2 = \Delta t$, also der Zustand wie unter 3. beschrieben, was auch zu erwarten war, weil der Druck p_1 so groß ist. Wir sehen auch hier, daß der Effekt in Wasserstoff annäherungsweise viermal so groß ist wie in atmosphärischer Luft.

1) Es darf nicht vergessen werden, daß die Versuche Knudsens nur Pionierversuche sind; bei ihrer Wiederholung kann der Apparat natürlich etwas zweckmäßiger gebaut werden.

2) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 28, 81 u. w., 1909.

3) Vgl. Sophus Weber, Undersøgelser over Porestørrelsen hos porøse Legemer o. s. v. Teknisk Tidsskrift 1917, No. 37, København.

Bei den noch höheren Werten von p_1 und p_2 wird der Effekt, wie auch unter 4. besprochen, kleiner.

Es entsteht nun die Frage, ob die Größenordnung der hier gefundenen Werte von Δt mit dem zu erwartenden Effekt übereinstimmt. Auch hierauf ist es möglich auf Grund der ausgeführten Durchströmungsversuche zu antworten.

In dem ersten Versuche mit Wasserstoff, wo $p_1 = 2{,}6$ mm und $p_2 = 0{,}06$ mm, wurde zur Zeit $\tau = 0$ die Verbindung mit der Zufuhr und der Abfuhr des Gases unterbrochen, wodurch eine Gasströmung von dem Behälter $V_1 = 950$ cm³ durch den porösen Pfropfen in den Behälter $V_2 = 1090$ cm³ entstand. Zur Zeit $\tau = \tau_1$ wurden die Drucke p_1 und p_2 wieder abgelesen. — Durch diese Strömung mit konstanter Gasmenge erhält man die Größe T, wo T die in der Zeiteinheit und für die Druckdifferenz 1 durchgeströmte Menge, gemessen durch das Produkt von Volumen und Druck, bezeichnet.

Durch die Formel:

$$T = -\frac{\Delta \log_e (p_1 - p_2)}{\tau_1} \cdot \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

wird T aus den beobachteten Werten von p_1, p_2 und τ_1 berechnet. Folgende Durchströmungsversuche wurden ausgeführt:

Atmosphärische Luft:

$\tau = 0$ sec	$p_1 = 7{,}13$ mm	$p_2 = 0{,}10$ mm	$T_L = 0{,}510$,
$\tau_1 = 780$ „	$p_1 = 5{,}07$ „	$p_2 = 1{,}89$ „	

Wasserstoff:

$\tau = 0$ sec	$p_1 = 2{,}60$ mm	$p_2 = 0{,}06$ mm	$T_H = 1{,}76$,
$\tau_1 = 301{,}6$ „	$p_1 = 1{,}73$ „	$p_2 = 0{,}81$ „	
$\tau = 0$ sec	$p_1 = 5{,}6$ mm	$p_2 = 0{,}12$ mm	$T_H = 2{,}02$,
$\tau_1 = 124$ „	$p_1 = 4{,}46$ „	$p_2 = 1{,}11$ „	

Atmosphärische Luft:

$\tau = 0$ sec	$p_1 = 8{,}90$ mm	$p_2 = 0{,}07$ mm	$T_L = 0{,}59$,
$\tau_1 = 69{,}9$ „	$p_1 = 8{,}52$ „	$p_2 = 0{,}40$ „	

woraus

$$\frac{T_H}{T_L} = 3{,}45.$$

Für reine Molekularströmung im Pfropfen hat man, wenn ϱ das spezifische Gewicht bezeichnet:

$$\frac{T_H}{T_L} = \sqrt{\frac{\varrho_L}{\varrho_H}} = 3{,}78.$$

Wir erkennen hieraus, daß wir es bei den ersten Versuchen der Tabelle S. 275 sowohl in Wasserstoff wie auch in Luft in erster Annäherung mit Molekularströmung im Pfropfen zu tun haben, während wir aus den Dimensionen der Ab- und Zufuhrröhre bzw. *AB* und *CD* sehen können, daß in diesen in erster Annäherung Poiseuillesche Strömung auftritt, also der unter 2. beschriebene Zustand. Einzelne Durchströmungsversuche auch bei höheren Drucken wurden ausgeführt; aus diesen findet man, wie zu erwarten war, daß das Verhältnis T_H / T_L bei größeren Werten von p_1 und p_2 sich dem Wert von η_L / η_H nähert.

In einer früheren Untersuchung [1]) über die Porengröße und Durchlässigkeit von porösen Körpern habe ich nachgewiesen, daß man eine solche durch eine Anzahl von parallelen Kapillarröhren von derselben Länge ersetzen kann; infolgedessen kann die durchgeströmte Menge, der Gase geschrieben werden:

$$n \cdot m = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \sqrt{\varrho_1} \, (p_1 - p_2) \frac{\sum R^3}{L},$$

wo n die Anzahl von Molekülen, welche in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt des porösen Körpers gehen, bezeichnet.

Also wird

$$T = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varrho_1}} \frac{\sum R^3}{L} = \frac{n \cdot m}{\varrho_1 (p_1 - p_2)}.$$

Wir sehen also, daß n aus T berechnet werden kann, wenn das Gas und die Druckdifferenz bekannt sind.

Ist in dieser Weise n bestimmt, so wird die Energiemenge q, die im stationären Zustande in der Zeiteinheit an den Übergangsstellen *Bb* und *Cc* frei gemacht bzw. aufgenommen wird:

$$q = n \cdot \frac{1}{2} kT = n \cdot \frac{1}{6} \cdot m \overline{c^2}$$

oder

$$q = T \cdot \varrho_1 (p_1 - p_2) \cdot \frac{1}{6} \cdot \overline{c^2}.$$

Für den ersten Versuch mit Wasserstoff, wo $p_1 - p_2 = 2{,}54$ mm, wird

$$q = 7{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ g-cal/sec.}$$

[1]) Sophus Weber, Undersøgelser over Porestørrelsen hos porøse Legemer o. s. v. Teknisk Tidsskrift 1917, No. 37, København. In dieser Abhandlung ist leider ein Rechenfehler unterlaufen. Hierdurch sind die Werte für N_1 in der Tabelle 2 tausendmal zu klein. Die in der Tabelle 2 gegebenen Werte für N_1 müssen also mit 10^3 multipliziert werden. Hierdurch werden die Werte für den ganzen Hohlraum des porösen Körpers einerseits durch die Durchlässigkeit für Gase, andererseits durch das spezifische Gewicht des Körpers bestimmt, von derselben Größenordnung.

In dem stationären Zustande wird diese Wärmemenge nach außen und nach der linken und rechten Seite der Fläche *Bb* weggeleitet. — Die Ableitung nach außen wird durch die Strahlung und durch die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs vom Druck p_2 bestimmt, die Ableitung nach den Seiten von *Bb* dagegen durch die Abmessungen und das Wärmeleitvermögen des Glasrohres *ABC*; auch die Wärmeleitfähigkeit der Glaswolle und des Wasserstoffs beim Druck p_1 ist hierfür bestimmend.

Die Berechnung der gesamten Wärmeableitung kann in erster Annäherung in bekannter Weise[1]) ausgeführt werden. Die Temperaturverteilung längs der Glasröhre, rechts und links von *Bb*, ist dann gegeben durch die Formel:

$$t - t_\infty = \varDelta t_1 \,.\, e^{-a x},$$

wo

$$a = \sqrt{\frac{s\,.\,O}{k\,.\,A}}.$$

In diesem Ausdruck ist t_∞ die Temperatur der Umgebung, s das äußere Wärmeleitvermögen, O der Umfang und A der Querschnitt des Glasrohres *ABC*, während k das Wärmeleitvermögen des Glases darstellt.

In dem ersten Versuch mit Wasserstoff, wo $p_2 = 0{,}06$ mm Hg $= 80$ Dyn/cm², können wir mit hinreichender Genauigkeit den Wert für s aus dem molekularen Wärmeleitungskoeffizient ε[2]) bestimmen; s wird dann:

$$s = a_r\,.\,\varepsilon\,.\,p_2 = 270\,.\,10^{-6}\ \text{g-cal},$$

wenn für a_r, den Akkommodationskoeffizient, 0,32 gesetzt wird.

Nehmen wir nun an, daß die Wärmemenge q allein nach außen und durch das Glasrohr *ABC* nach rechts und links abgeleitet wird, so erhalten wir, weil wir die Ableitung durch die Glaswolle und den Wasserstoff vom Druck p_1 vernachlässigen, einen zu großen Wert von $\varDelta t_1$; wir erhalten also in dieser Weise einen oberen Grenzwert von $\varDelta t_1$.

In diesem Falle wird

$$a = \sqrt{\frac{s\,.\,\pi\,.\,d_2}{k \cdot \frac{\pi}{4}\,(d_2^2 - d_1^2)}}$$

oder wenn wir für k, das Wärmeleitvermögen des Glases, 0,0023 und für d_2 und d_1 die bekannten Werte einsetzen

$$a = 1{,}3.$$

1) Sophus Weber, Ann. d. Phys. **54**, 331, 1917.
2) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 607, 1911.

Die nach außen und nach den Seiten von Bb weggeführte Wärmemenge wird in diesem Falle bestimmt durch:

$$q = 2\pi \cdot \frac{1}{4}(d_2^2 - d_1^2) \,.\, k \,.\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x=0} = \frac{\pi}{2}(d_2^2 - d_1^2)\, k \,.\, a \,.\, \varDelta t_1'.$$

Setzen wir auch hier die Zahlenwerte ein, so erhalten wir:

$$\varDelta t_1' = 0{,}082^0.$$

Weil der Zustand bei Cc in diesem Versuch beinahe derselbe ist, wird:

$$2\varDelta t_1' = \varDelta t_{\text{ber.}} = 0{,}16^0,$$

während

$$\varDelta t_{\text{beob.}} = 0{,}07^0.$$

Bei dieser Berechnung haben wir, wie oben gesagt, die Wärmeableitung durch die Glaswolle und durch den Wasserstoff vom Druck p_1 vernachlässigt.

Um eine untere Grenze für $\varDelta t_{\text{ber.}}$ zu erhalten, nehmen wir an, daß der Wasserstoff und die Glaswolle denselben Wärmeleitungskoeffizient wie das Glas haben. In diesem Falle erhält man:

$$q = \frac{\pi}{2} \cdot d_2^2 \cdot k \cdot a_1 \cdot \varDelta t_1''$$

oder

$$2\varDelta t_1'' = \varDelta t_{\text{ber.}} = 0{,}03^0.$$

Hieraus sehen wir, daß wir auf diese Weise für den ersten Versuch mit Wasserstoff schließen können, daß:

$$0{,}03^0 < \varDelta t_{\text{ber.}} < 0{,}16^0,$$

während

$$\varDelta t_{\text{beob.}} = 0{,}07^0,$$

also der Größenordnung nach eine befriedigende Übereinstimmung.

Für den zweiten Versuch in Wasserstoff, wo $q = 15{,}6 \,.\, 10^{-5}$ g-cal sec wird, erhält man:

$$0{,}05^0 < \varDelta t_{\text{ber.}} < 0{,}24^0,$$

während

$$\varDelta t_{\text{beob.}} = 0{,}12^0,$$

also auch befriedigend.

Für Luft wird die durchgeströmte Menge 3,8 mal so klein, also auch der Wert von q 3,8 mal so klein wie für Wasserstoff unter denselben Umständen; s wird 1,5 mal so klein, woraus folgt, daß a 1,2 mal so klein wird. Die Temperaturerhöhung muß also etwa 3 mal so klein sein wie in Wasserstoff unter denselben Umständen. Auch dieses Resultat ist in erster Annäherung in Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Bei höheren Drucken wird die quantitative Berechnung von $\varDelta t$ sehr kompliziert, und es hat keinen Zweck sie auszuwerten, solange nicht neue genaue Beobachtungen vorliegen.

Es wäre natürlich leicht, eine exaktere Berechnung für die Versuche Professor Knudsens bei den niedrigen Drucken durchzuführen.

Da diese Berechnung von Δt aber in erster Reihe von den gewählten Versuchsbedingungen abhängt, habe ich gemeint, daß dies hier keinen Zweck hat und daß die Berechnung einer oberen und unteren Grenze die beste Übersicht über den Effekt gibt.

Es ist hier nur meine Absicht gewesen, die Aufmerksamkeit auf diesen neuen Temperatureffekt zu lenken und nachzuweisen, daß der Knudseneffekt nicht allein qualitativ, sondern auch quantitativ mit dem thermischen Effekt, den man nach obenstehenden theoretischen Überlegungen erwarten muß, übereinstimmt. — Hoffentlich wird diese Mitteilung die Anleitung zu einer Reihe von neuen Messungen mit Wasserstoff, Helium und anderen Gasen sein.

§ 6. In § 2 haben wir die Anzahl von Molekülen berechnet, welche in der Zeiteinheit durch das Flächenelement $dy\,dz$ gehen, wenn ein Gas von der Temperatur T in der Richtung der X-Achse mit der konstanten Geschwindigkeit u_0 strömt. — Auch wurde die durch diese Moleküle transportierte Energie berechnet, woraus das Resultat von Bohr hervorgegangen ist.

Wir werden nun fragen, wieviel Stöße und wieviel Energie die rechte und linke Seite von dem Flächenelement in der Zeiteinheit in dem strömenden Gase erhält [1]).

Nennen wir die Anzahl von Stößen auf der linken Seite des Flächenelementes $n\,dy\,dz$ und die Energie $E\,dy\,dz$, so erhält man:

$$n = N.A \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty u\, e^{-hm[(u-u_0)^2+v^2+w^2]}\, du\, dv\, dw$$

und

$$E = \frac{1}{2} m.N.A \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty u\,(u^2+v^2+w^2)\, e^{-hm[(u-u_0)^2+v^2+w^2]}\, du\, dv\, dw.$$

Setzen wir $u - u_0 = x$, so wird die untere Grenze für x in beiden Ausdrücken $-u_0$, und wir bekommen, wenn zur Abkürzung $e^{-hmp^2} = \varphi(p)$ gesetzt wird:

$$n = N.A. \int_{-u_0}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty (x+u_0)\,\varphi(x)\,\varphi(v)\,\varphi(w)\, dx\, dv\, dw$$

und

$$E = \frac{1}{2} m N.A \int_{-u_0}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty (x+u_0)(x^2 + 2u_0 x + u_0^2 + v^2 + w^2)\,\varphi(x)\,\varphi(v)\,\varphi(w)\, dx\, dv\, dw.$$

1) Es ist natürlich auch leicht, in dieser Weise die von $dy\,dz$ empfangene Bewegungsgröße zu berechnen. Vgl. Martin Knudsen, Ann. d. Phys. **46**, 643, 1915.

Wenn die Geschwindigkeit u_0 klein ist im Vergleich mit der mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle, so erhält man, weil in diesem Falle die untere Grenze $-u_0$ mit hinreichender Genauigkeit gleich 0 gesetzt werden kann:

$$n = \frac{1}{4} N\bar{c} + \frac{1}{2} N u_0$$

und

$$E = \frac{\pi}{16} N . m . \bar{c}^3 \left[1 + \frac{5}{2} \cdot \frac{u_0}{\bar{c}}\right] = \frac{1}{2} p \left[\bar{c} + \frac{5}{2} u_0\right],$$

wo $p = \frac{\pi}{8} N m \bar{c}^2$ der Gasdruck ist.

Um die Werte für n und E für die rechte Seite des Flächenelementes $dy\,dz$ zu erhalten, müssen wir in obenstehenden Formeln nur u_0 durch $-u_0$ ersetzen.

Haben die Moleküle auch rotatorische Energie, die unabhängig von der translatorischen Energie zwischen den Molekülen verteilt ist, so wird die gesamte Energie, welche die Flächeneinheit erhält:

$$E_t = E + E_r = \frac{1}{2} p \left[\bar{c} + \frac{5}{2} u_0\right] + \frac{1}{4} N\bar{c} \left[1 + 2 \frac{u_0}{\bar{c}}\right] (\varkappa - 1) \cdot \frac{3\pi}{16} m . \bar{c}^2$$

$$= \frac{1}{4} p u_0 + \frac{1 + 3\varkappa}{4} \cdot \frac{p}{2} (\bar{c} + 2 u_0) = \frac{1}{4} p u_0 + \frac{1}{2} p (\bar{c} + 2 u_0) \cdot \frac{1}{4} \frac{c_p + c_v}{c_p - c_v}.$$

Nach der Ableitung von E_t möchte ich diese Formel auf eine bekannte Erscheinung anwenden, nämlich auf den kinetischen Wärmeeffekt von Gaede[1]). Die Versuche hierüber, welche ich als hinreichend bekannt voraussetzen darf, sind, wenn man die großen experimentellen Schwierigkeiten in Betracht zieht, von Gaede sehr schön durchgeführt.

Die Molekularpumpe, welche Gaede für seine Versuche benutzte, war, wie bekannt, in der Weise eingerichtet, daß ein kreisförmiger Kanal mit viereckigem Querschnitt, etwa 2,5 × 2,5 cm², in sich selbst rotierte; hieraus folgt, daß wir annehmen dürfen, daß jede Molekel, die von der Wand zurückgeworfen wird, eine Zusatzgeschwindigkeit besitzt, welche in Größe und Richtung gleich ist der Rotationsgeschwindigkeit des Kanals.

Fig. 3.

In der Mitte des Kanals war eine feststehende Schachtel von vier gleich großen Kupferplättchen a, b, c und d (Fig. 3) angebracht. Die Oberfläche der einen Seite der Kupferplättchen war etwa 0,4 × 0,4 cm² groß. Die Abmessungen dieser Schachtel waren also klein im Vergleich mit den Dimensionen des Kanals, so daß die

[1]) W. Gaede, Ann. d. Phys. **41**, 369, 1913.

Schachtel als in einem ausgedehnten Luftstrom stehend, aufgefaßt werden kann. Die vier Seiten *a*, *b*, *c* und *d* der Schachtel waren mit Hilfe eines Stabes mit großer Wärmekapazität in der Weise montiert, daß sie nicht in wärmeleitender Verbindung miteinander standen. — Die Temperatur des Stabes ist dieselbe wie die Temperatur der Umgebung T_1; die Plättchen der Schachtel sind mit Kienruß geschwärzt, um die Strahlung zu definieren, und an der Hinterseite mit Thermoelementen versehen, deren Drähte so dünn wie möglich waren, um den Verlust durch Wärmeableitung so klein wie möglich zu halten.

Wir können annehmen, daß die Richtung der Zusatzgeschwindigkeit senkrecht zur Vorderseite des Plättchens *a* ist.

Wenn die Pumpe rotiert, haben alle Moleküle, die gegen die Vorderseite des Plättchens *a* stoßen, eine Zusatzgeschwindigkeit u_0 senkrecht zu *a* und klein im Vergleich mit der mittleren molekularen Geschwindigkeit. — Gemäß den oben durchgeführten Berechnungen erhält dann die Vorderseite des Plättchens *a*, wenn wir die Oberfläche der einen Seite des Plättchens *A* nennen, von den Molekülen in der Zeiteinheit die Energie $E_t . A$, wo

$$E_t = \frac{1}{4} p . u_0 + \frac{1}{2} p (\bar{c}_1 + 2 u_0) . \beta,$$

wenn

$$\beta = \frac{1}{4} \frac{c_p + c_v}{c_p - c_v}.$$

Nennen wir die Temperatur des Plättchens *a* T_2 und den Akkommodationskoeffizienten α_1, so wird die Wärmemenge $E_2 A$, welche durch die nach dem Kosinusgesetz und nach dem Maxwellschen Gesetz zurückgeworfenen Moleküle von dem Plättchen weggeführt wird, bestimmt durch:

$$E_2 = E_t (1 - \alpha_1) + \alpha_1 E_2'$$

oder

$$E_t - E_2 = \alpha_1 [E_t - E_2'],$$

wo E_2' die Energie bezeichnet, welche die zurückgeworfenen Moleküle haben würden, wenn sie mit dem Plättchen *a* im Temperaturgleichgewicht wären.

Hierbei nehmen wir also an, daß der Akkommodationskoeffizient für die translatorische und rotatorische Energie derselbe ist. — Diese Voraussetzung ist aber, wie wir aus den folgenden Formeln sehen, von sehr geringer Bedeutung.

Außerdem haben wir hier stillschweigend vorausgesetzt, daß die Temperatur der einfallenden Moleküle nicht durch die Temperatur der zurückgeworfenen Moleküle geändert wird — wenn die freie mittlere Weglänge im Vergleich mit den Dimensionen hinreichend groß ist, ist diese Voraussetzung natürlich auch erfüllt.

Von der Vorderseite des Plättchens a wird in der Zeiteinheit eine Anzahl von Molekülen $n . A$ zurückgeworfen, woraus folgt, daß der Wert für E_2' wird:

$$E_2' = \frac{\pi}{16} m . N . (\bar{c_1} + 2 u_0) \bar{c_2}^2 . \beta = \frac{1}{2} \cdot p \cdot \beta \cdot \frac{\bar{c_2}^2}{\bar{c_1}^2} (\bar{c_1} + 2 u_0).$$

Die Vorderseite des Plättchens a hat also die Energie $A [E_t - E_2]$ erhalten, wo:

$$E_t - E_2 = \alpha_1 \left[\frac{1}{4} p u_0 + \frac{1}{2} p . \beta [\bar{c_1} + 2 u_0] \frac{\bar{c_1}^2 - \bar{c_2}^2}{\bar{c_1}^2} \right].$$

Die Hinterseite des Plättchens a erhält in der Zeiteinheit die Energie $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) A$, wo, weil die Moleküle in der Schachtel keine Zusatzgeschwindigkeit haben:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = [E_t - E_2]_{u_0 = 0} = \alpha_1 . \frac{1}{2} p \cdot \beta \cdot \frac{\bar{c_1}^2 - \bar{c_2}^2}{\bar{c_1}}.$$

In dem stationären Zustand werden diese Wärmemengen durch Strahlung und Wärmeableitung längs der Drähte des Thermoelementes weggeführt, woraus die Bedingung für das Temperaturgleichgewicht folgt, wenn $T_2 - T_1 = \varDelta t_1$

$$\alpha_1 \left[\frac{1}{4} p u_0 - \frac{1}{2} p \beta (\bar{c_1} + 2 u_0) \cdot \frac{\varDelta t_1}{T_1} - \frac{1}{2} p \beta \cdot \bar{c_1} \cdot \frac{\varDelta t_1}{T_1} \right] = \left[\frac{L}{A} + 2 S \right] \varDelta t_1.$$

In diesem Ausdruck bezeichnet $S \varDelta t_1$ den Verlust auf 1 cm² durch die Strahlung, und $L \varDelta t_1$ den gesamten Verlust durch Wärmeleitung längs der Drähte des Thermoelementes und der Aufhängung.

Aus diesem Ausdruck erhält man die Temperaturerhöhung des Plättchens a:

$$\varDelta t_1 = \frac{\frac{1}{4} \alpha_1 . p . u_0}{\frac{L}{A} + 2 S + \alpha_1 . p . \beta (c_1 + u_0) \cdot \frac{1}{T_1}}.$$

Für die Hinterseite der Schachtel, also das Plättchen c, finden wir ganz analog eine Temperaturerniedrigung:

$$\varDelta t_2 = \frac{\frac{1}{4} \alpha_1 . p . u_0}{\frac{L}{A} + 2 S + \alpha_1 . p . \beta (c_1 - u_0) \cdot \frac{1}{T_1}}.$$

Der Temperaturunterschied zwischen den Plättchen a und c wird also:

$$\varDelta t_1 + \varDelta t_2 = 2 \varDelta t_{\text{ber.}}.$$

Aus diesen Formeln folgt, was auch zu erwarten war, daß der Gaedeeffekt in erster Annäherung dem Gasdruck p proportional wird, solange die mittlere Weglänge klein ist im Vergleich mit den Ab-

messungen des Kanals. — Bei höheren Drucken, wo diese Voraussetzung nicht mehr gültig ist, erhält man natürlich einen Reibungseffekt. Betrachten wir die Beobachtungen von Gaede für atmosphärische Luft und ziehen wir naheliegende Bestimmungen in eine zusammen, so erhalten wir die Werte $2\,\Delta t_{\text{beob.}}$ in der untenstehenden Tabelle; p ist der Druck in Dyn/cm², gemessen mit dem Mc Leodschen Manometer, und $2\,\Delta t_{\text{ber.}}$ die nach obenstehenden Formeln berechneten Werte. Bei dieser Berechnung ist $\alpha_1 = 0{,}9$, $\beta = 1{,}5$, $u_0 = 1650$ cm/sec, $\bar{c} = 46\,300$ cm/sec, $\frac{L}{A} = 686$ Erg/sec und $2\,S = 8\,.\,T_1^3\,.\,c = 11\,700$ Erg/sec. Diese Werte für L und S habe ich von Gaede übernommen, obwohl sie nicht ganz genau sind. — Im Vergleich mit der Genauigkeit der Beobachtungen ist das nicht von wesentlicher Bedeutung.

Druck p Dyn/cm²	$2\,\Delta t_{\text{beob.}}$	$2\,\Delta t_{\text{ber.}}$	Druck p Dyn/cm²	$2\,\Delta t_{\text{beob.}}$	$2\,\Delta t_{\text{ber.}}$
64,0	0,98	[1,84]	2,9	0,20	0,17
58,5	0,98	[1,76]	1,8	0,14	0,11
33,3	0,94	1,27	1,3	0,10	0,08
20,0	0,77	0,89	1,0	0,08	0,06
13,3	0,60	0,65	0,6	0,05	0,04
6,3	0,37	0,35	0,4	0,03	0,024

Bei der Vergleichung der Werte für $2\,\Delta t_{\text{beob.}}$ und $2\,\Delta t_{\text{ber.}}$ sieht man, daß die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten befriedigend ist. Bei den höheren Drucken, wo die mittlere freie Weglänge nicht mehr groß ist im Vergleich mit den Dimensionen des Kanals, werden die berechneten Werte zu groß, wie auch theoretisch zu erwarten ist. — Bei den niedrigsten Drucken scheint es, als ob der theoretische Wert etwas zu klein ist — dies wäre jedenfalls leicht zu erklären durch die Unsicherheit der Druckmessung bei den niedrigsten Drucken und auch durch den unsicheren Wert für den Akkommodationskoeffizienten; ob der Wert für α_1 auch bei den niedrigsten Drucken 0,9 ist, ist nämlich unmöglich zu sagen, weil wir nicht wissen, aus welchen Bestandteilen der Restdruck besteht.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. Martin Knudsen meinen aufrichtigen Dank für sein freundliches Entgegenkommen und seine Hilfe durch die Überlassung seines Beobachtungsjournals auszusprechen. — Auch Herrn Prof. Dr. Niels Bohr bitte ich, meinen herzlichen Dank für sein Interesse an dieser Arbeit anzunehmen. — Auch der Direktion des Dänischen Carlsbergfonds bin ich für gewährleistete Hilfe zu Dank verpflichtet.

Leiden, 1924.

Über Linsenfehler für schiefe Büschel.

Eine Erweiterung der Waetzmann-Bratkeschen Interferenzmethode[1].

Von **Eva Haberland** in Breslau.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1924.)

Die Waetzmann-Bratkesche Interferenzmethode zur Untersuchung optischer Systeme wird auf die Untersuchung schiefer Büschel ausgedehnt. Die bei gedrehter Linse auftretende Interferenzmethode wird qualitativ und quantitativ untersucht. Es wird die Theorie der Erscheinung für Linsen mit Abbildungsfehlern gegeben und mit der Beobachtung verglichen. Einige quantitative Ergebnisse werden mitgeteilt.

§ 1. Fragestellung.

Waetzmann und Bratke haben eine strenge Theorie der von Mascart[2]), Lummer[3]) und Hurion[4]) beschriebenen Interferenzerscheinung aufgestellt[5]) und die Erscheinung zur quantitativen Untersuchung der sphärischen und chromatischen Aberration optischer Systeme für Achsenpunkte benutzt[6]).

Sechs Jahre nach der ersten grundlegenden Waetzmannschen Arbeit[7]) veröffentlichte F. Twyman eine Arbeit[8]), die auf demselben Gedanken beruht: Bestimmung gewisser Linsenfehler aus dem Einfluß, den sie auf die Form einer Interferenzerscheinung haben. Twyman ging von dem Michelsonschen Interferometer aus und erweiterte seine Methode später auch auf die Untersuchung schiefer Büschel[9]). Doch beschränkt er sich, soweit sich aus den Veröffentlichungen schließen läßt, durchweg auf qualitative Beobachtungen, wiewohl eine quantitative Auswertung auch bei jener Anordnung grundsätzlich nicht unmöglich erscheint.

Es bot nun die Frage Interesse, ob sich die Waetzmann-Bratkesche Methode dahingehend erweitern läßt, daß auch Fehler, die für schiefe Büschel bei Linsen auftreten, aus den Interferenzbildern erschlossen und womöglich quantitativ bestimmt werden können.

---

1) Gekürzte Breslauer Dissertation
2) M. Mascart, Ann. chim. phys. **23**, 149, 1871.
3) O. Lummer, Wied. Ann. **23**, 513, 1884.
4) Hurion, Journ. de phys. (3) **1**, 414, 1892.
5) E. Bratke u. E. Waetzmann, Ann. d. Phys. **72**, 501, 1923.
6) E. Bratke, ZS. f. Phys. **21**, 9, 1923.
7) E. Waetzmann, Ann. d. Phys. **39**, 1042, 1912.
8) F. Twyman, Phil. Mag. **35**, 49, 1918.
9) F. Twyman, ebenda **42**, 777, 1921.

Da die interferierenden Strahlen die Linse L unter großen Winkeln mit der optischen Achse durchsetzen sollen, muß bei festgehaltener Anordnung der übrigen Apparatur die Linse um eine vertikale Achse, die durch den vorderen Haupt- oder Knotenpunkt N_v geht, gedreht werden. Dann fährt der Strahl, der auf dem Hinwege nach dem ersten Hauptpunkte N_v zielt (siehe Fig. 1), nach Brechung an der Linse vom zweiten Hauptpunkte N_r aus, trifft senkrecht auf den Spiegel R, wird in sich selbst reflektiert und geht nach Reflexion an der Vorderfläche der planparallelen Platte P durch den Mittelpunkt B der Blende des Beobachtungsapparates T. Dieser „Zentralstrahl" Z [der Ausdruck Hauptstrahl ist mit Rücksicht auf die Bezeichnungsweise bei M. v. Rohr[1]) vermieden] bildet mit der optischen Achse von L den Drehwinkel ψ. Zentralstrahl und optische Achse liegen mit der Normalen von P in einer Ebene, kurz „Horizontalebene" genannt. Die entstehende Interferenzerscheinung wird in dieser Arbeit näher untersucht. Es gelang, zu gewissen positiven Ergebnissen zu kommen, trotz der großen Schwierigkeiten, die der Übergang zu schiefen Büscheln immer bietet.

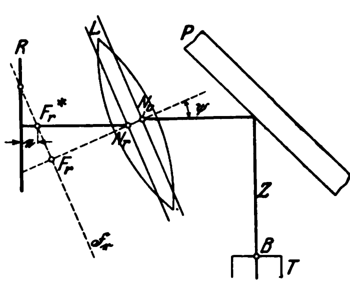


Fig. 1. Ideale Linse L in gedrehter Stellung justiert.

§ 2. Qualitative Beobachtungen.

a) Justierung. Um die geforderte Anordnung (Fig. 2) herzustellen, wird die Linse zunächst auf die früher beschriebene Weise[2]) in der Normalstellung, bei welcher die optische Achse mit dem Zentralstrahle zusammenfällt, justiert. Kontrollen für genaue Justierung sind:

1. Die Irisblende I_1 wird in die vordere Brennebene gebracht und möglichst klein gestellt. Die I_1 durchsetzenden Strahlen entwerfen nach Reflexion an R und nochmaligem Durchgange durch die Linse ein reelles Bild der Blendenöffnung, das bei richtiger Lage des ersten Hauptpunktes N_v mit dieser selbst zusammenfällt, so daß bei Beobachtung mit dem Fernrohr die Blendenöffnung bis zum Rande lichterfüllt und scharf begrenzt erscheint.

2. Die Richtung der optischen Achse von L wird mit Hilfe der an den verschiedenen Linsenflächen reflektierten Spiegelbilder der

[1]) M. v. Rohr, Theorie und Geschichte des phot. Objektivs.

[2]) E. Bratke, Diss. Breslau 1922.

Lichtquelle S justiert. Um sie deutlich zu sehen, öffnet man die Blende I_1 und verdeckt den Spiegel R.

Sodann liest man an dem am Linsenhalter befindlichen Teilkreise die Zeigerstellung ab.

Während des größten Teiles der Versuche stand nur ein Linsenhalter zur Verfügung, der nicht zum Drehen vorgesehen ist und mannigfache Schwierigkeiten bereitete. Die Drehachse war bis zu 35 mm vom ersten Hauptpunkte entfernt, daher mußte die Linse nachträglich um beträchtliche Stücke seitlich verschoben werden, was stets Änderungen in der genauen Justierung zur Folge hatte. Mittels der Kontrolle (1) wird die Lage des ersten Hauptpunktes justiert. Die Kontrolle (2) ist nur bei kleinen Drehwinkeln anwendbar, die Spiegelbilder an den Linsenflächen müssen horizontal nebeneinander liegen. Bei großen Drehwinkeln kann man nur daraus, daß trotz genauer Justierung in Normalstellung und richtiger Hauptpunktslage die Erscheinung nicht symmetrisch zur Horizontalebene ist — Abwesenheit von Astigmatismus auf der Achse vorausgesetzt —, auf eine Neigung der Linsenachse gegen die Horizontalebene schließen und muß bei wiederholter Anwendung der Kontrolle (1) an Hand der Erscheinung schrittweise nachjustieren.

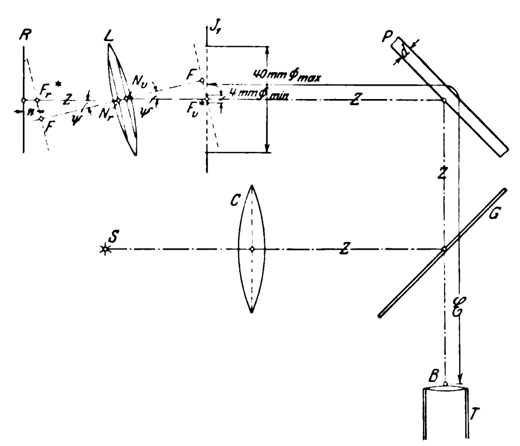


Fig. 2. Versuchsanordnung bei gedrehter Linse L.

Bei den letzten Aufnahmereihen XXVI bis XXVIII ist ein neuer Halter benutzt, bei dem Drehung um die vertikale und um die horizontale Achse, ebenso Verschiebung in vertikaler und in horizontaler Richtung vollständig voneinander getrennt mittels Mikrometerschrauben erfolgen. Die Spiralfedern, die vorher eine ständige Quelle der Unsicherheit bildeten, sind vermieden, so daß die Justierung bedeutend leichter und sicherer bewerkstelligt werden kann. Bei der Ablesung am Teilkreise ist $0,1^{\circ}$ bequem zu schätzen.

b) Beobachtungen an photographischen Objektiven. Nun zur Erscheinung selbst. Die Öffnung der Irisblende I_1 sei nur so

groß, daß die Strahlenbegrenzung wirklich durch sie und nicht zum Teil durch die Umrandung der Linse L erfolgt. Für Normalstellung ergibt die Theorie bei hinreichend dünner Platte eine vollständige, bei dickerer Platte P wenigstens eine annähernde Symmetrie der ganzen Interferenzerscheinung zu dem Nullstreifen, der gemeinsamen Sehne der beiden Blendenbilder, die durch Reflexion an der Vorder- bzw. Rückseite der planparallelen Platte P entstehen. Dies gilt auch für optische Systeme mit sphärischer Aberration für Achsenpunkte und wird qualitativ und quantitativ durch das Experiment voll bestätigt[1]).

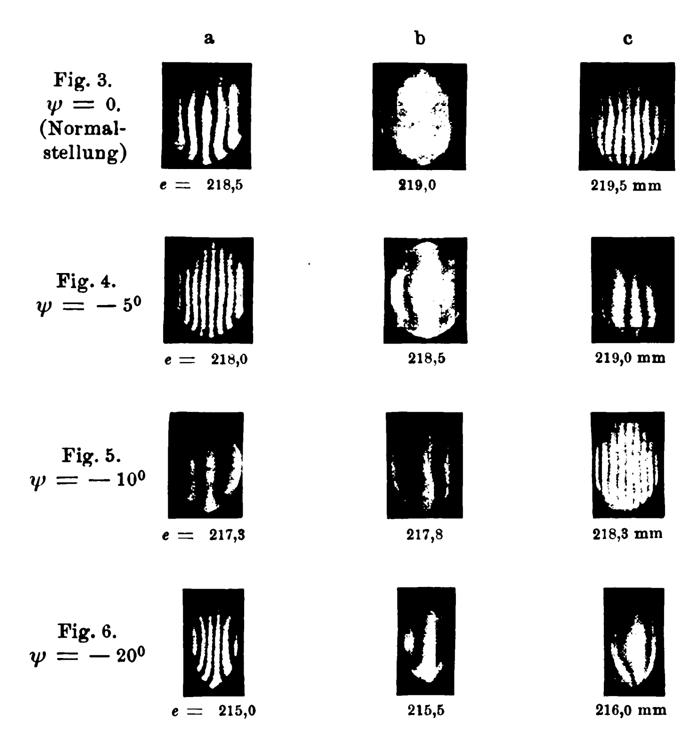
Dreht man die Linse, so ergeben sich um so stärkere Abweichungen von der Symmetrie, je größer der Drehwinkel ψ ist. Nur bleibt der Nullstreifen, wenigstens in der Nähe der Horizontalebene, stets hell, bei Beobachtung ohne Farbfilter weiß. An photographischen Objektiven, bei denen die sphärische Aberration gewöhnlich nur zonal korrigiert ist, wurde folgendes beobachtet: Die von Waetzmann und Bratke beschriebenen, für den Korrektionszustand des Objektivs charakteristischen Kurvenformen der Normalstellung — Quellpunkte, Tönnchen- und Nierenform — bleiben nach der Drehung im wesentlichen erhalten, werden aber unsymmetrisch verzerrt. Drehung um positive und negative gleiche Winkel erzeugt annähernd spiegelbildlich gleiche Interferenzbilder. Hierher gehören die Aufnahmen der Reihe XXVII (Figg. 3 bis 6) an dem Objektiv Goerz-Dogmar, $f = 125$ mm, 1 : 6,3. e ist die Spiegelstellung von einem willkürlichen Nullpunkt aus gerechnet. Wächst e, so nähert der Spiegel sich der Linse. Im Vergleich zur Brennweite ist die hier benutzte Platte mit $\mathfrak{a}_0 = 3{,}74$ mm Parallelverschiebung schon dick zu nennen, daher die ausgeprägten Kurvenformen der Normalstellung trotz der geringen absoluten Größe der sphärischen Aberration. Auffallend ist im Vergleich zu anderen Objektiven hier der geringe Grad der Unsymmetrie bei gedrehter Linse sowie die Umkehr der Kurvenfolge bei $\psi = -20^0$ gegenüber der bei kleineren Drehwinkeln.

c) Beobachtungen an Fernrohrobjektiven. Übersichtlicher als bei photographischen ist die Erscheinung bei Fernrohrobjektiven. Diese sind meist für eine große Öffnung sphärisch so gut wie vollkommen korrigiert und zeigen in Normalstellung bei Abblendung der Randzonen die von der Theorie für ideale Linsen geforderten äquidistanten senkrechten Streifen und bei Nullstellung des Spiegels gleichmäßig helles Gesichtsfeld. Wird die Linse gedreht, so nehmen

---

[1]) E. Bratke, ZS. f. Phys. **21**, 24, 1924.

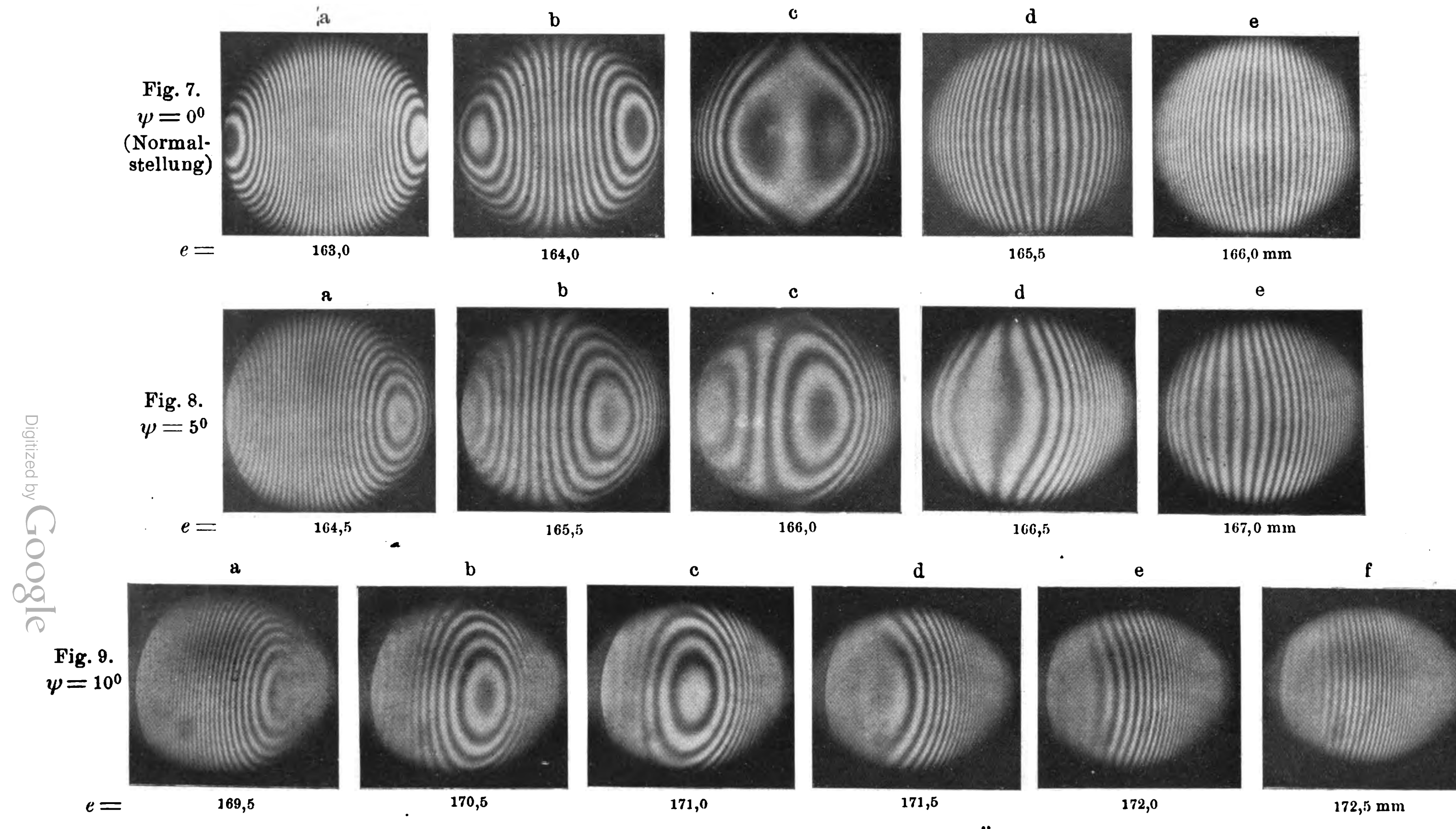
die Streifenabstände in der Horizontalebene von einem Rande zum andern hin gleichmäßig zu oder ab, je nachdem sich der Spiegel außerhalb oder innerhalb der Nullstellung befindet. Was als genaue Nullstellung anzusprechen ist, kann erst die Theorie lehren. Die Interferenzkurven sind nicht mehr Gerade, sondern konkav nach der Seite größeren Kurvenabstandes hin. In der Nähe der Nullstellung



Figg. 3 bis 6. Reihe XXVII. Goerz-Dogmar, $f = 125$ mm, zonal korrigiert. Volle Linsenfläche ausgenutzt. $\mathfrak{a}_0 = 3{,}74$ mm; $\mathfrak{E} = 1100$ mm; $\lambda = 435$ $m\mu$.

schließen sich die Kurven zu ovalen konzentrischen Ringen mit senkrechter großer Achse, die von einer Seite zur anderen durch das Gesichtsfeld wandern, wenn man den Spiegel verschiebt. Wie oben gesagt, bleibt aber der Nullstreifen in der Nähe der Horizontalebene stets hell.

Als Beispiel seien einige Aufnahmen der Reihen XXVI und XXVIII an zwei Zielfernrohrobjektiven angeführt. Zur Verwendung gelangte eine der neuen planparallelen Platten, die von der Firma Goerz für das hiesige Institut angefertigt wurden und zum ersten



Figg. 7 bis 9. Reihe XXVI. Busch, Zielfernrohrobjektiv $f = 160$ mm. Am Rande geringe Überkorrektion. Volle Linsenfläche ausgenutzt. $a_0 = 3{,}74$ mm. $\lambda = 435$ mμ.

Male eine Ausnutzung der vollen Linsenöffnung gestatten. Bei Reihe XXVI (Figg. 7 bis 9) beträgt die Brennweite $f = 160$ mm. Am Rande zeigt das Objektiv deutlich Überkorrektion[1]). Im Mittelteil der Bilder verhalten sich die Kurven in der oben beschriebenen Weise. Die Bilder XXVIII (Fig. 10) mit $f = 340$ mm sind zu Messungen bestimmt und daher bei mittlerer Öffnung der Blende I_1 aufgenommen.

d) **Einfluß der Plattendicke auf die Größe der Unsymmetrie.** Einen wesentlichen Einfluß auf den Unterschied in der Streifenzahl rechts und links vom Nullstreifen hat die Dicke der planparallelen Platte *P*. Benutzt man die dickste Platte von $d = 10{,}33$ mm Dicke und $\mathfrak{a}_0 = 7{,}24$ mm Parallelverschiebung, so bleibt die Unsymmetrie

Fig. 10. $\psi = 15^0$

a b c d





$e =$ 120,0 122,5 125,0 127,0 mm

Fig. 10. Reihe XXVIII. Zielfernrohrobjektiv $f = 340$ mm.
Zum Ausmessen bestimmt, daher J_1 auf 21,3 mm Durchmesser verkleinert.
$\mathfrak{E} \sim 1100$ mm, $\mathfrak{a}_0 = 3{,}74$ mm, $\lambda = 435\ m\mu$.

bei jeder Spiegelstellung erhalten, und zwar zeigt sich, daß, wie groß auch immer die Zahl der Streifen sei, der Unterschied in der Streifenzahl rechts und links bei einem Objektiv konstant ist und mit dem Drehwinkel ψ wächst.

Bei der dünnsten Platte ($\mathfrak{a}_0 = 2{,}33$ mm) zeigt sich eine Änderung der Streifenzahldifferenz, wie die in Tab. 1 mitgeteilte Beobachtungsreihe an dem sphärisch ebenfalls gut korrigierten Zeiss-Sonderobjektiv $f = 180$ mm, 1:4,5 ergibt. Der Drehwinkel ist $\psi = 5^0$, die Wellenlänge $\lambda = 578\ m\mu$, die Entfernung des Beobachtungsapparates von der Erscheinung $\mathfrak{E} = 1870$ mm.

Tabelle 1.

e in mm	Zahl der Interferenzstreifen		Unterschied in der Streifenzahl	
	links	rechts		
204,5	27	27	0	außerhalb der Nullstellung
206,5	18	19	1	
208,5	9	11	2	
210,5	nahezu Nullstellung			
212,5	10	7	3	innerhalb der Nullstellung
214,5	19	$15^1/_2$	$3^1/_2$	
216,5	28	24	4	

[1]) Vgl. E. Waetzmann, a. a. O.

Die Meßreihe wurde zweimal durchgeführt und ergab genau übereinstimmende Resultate. Es geht aus ihr hervor, daß die Unsymmetrie um so größer wird, je näher der Spiegel an die Linse rückt. Die Unsymmetrie verschwindet bei einer gewissen Spiegelentfernung außerhalb der Nullstellung.

§ 3. Gangunterschiedsgleichung bei ideal abbildender Linse.

a) Waetzmann-Bratkesche Gangunterschiedsformel. Die in § 2 mitgeteilten Beobachtungen gilt es nun theoretisch zu deuten. Die Bezeichnungen (Figg. 2 und 11) sind, soweit möglich, dieselben

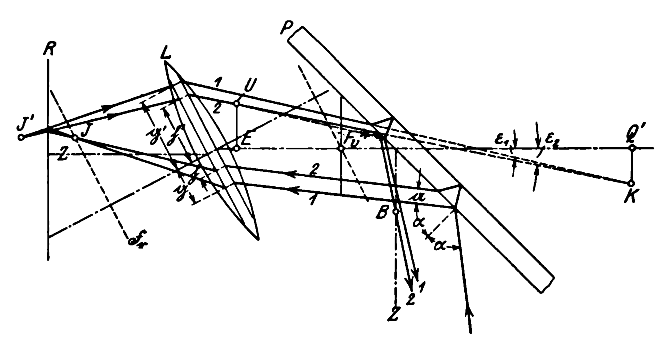


Fig. 11. Strahlenverlauf bei idealer gedrehter Linse L. Der Interferenzort ist U.

wie bei Waetzmann und Bratke. d und n sind Dicke und Brechungsverhältnis der planparallelen Platte P, φ ihre Neigung gegen den Zentralstrahl Z. Die Teilstrahlen (1) und (2) bilden vor dem ersten Durchgange durch die Linse den Winkel ε, nach dem zweiten die Winkel ε_1 und ε_2 mit dem Zentralstrahle. Der Ausdruck für den Gangunterschied $\varDelta$ beider Strahlen in ihrem Interferenzpunkte lautet:

$$\left.\begin{aligned}\varDelta &= 2d\sqrt{n^2-\sin^2(\varphi+\varepsilon)}\\ &-\frac{2d}{\sqrt{n^2-\sin^2(\varphi+\varepsilon_1)}}\cdot\left\{n^2-\frac{\sin(\varphi+\varepsilon_1)[\cos(\varphi+\varepsilon_2)-\cos(\varphi+\varepsilon_1)]}{\sin(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}\right\}\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

oder entwickelt:

$$\varDelta = \mathfrak{a}_0\left(\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}-\varepsilon\right)+\mathfrak{b}_0(\varepsilon_1\varepsilon_2-\varepsilon^2)+\cdots, \quad (2)$$

wo

$$\mathfrak{a}_0 = \frac{2d\sin 2\varphi}{\sqrt{n^2-\sin^2\varphi}}, \quad (3)$$

$$\mathfrak{b}_0 = \frac{1}{2}\,\frac{\partial\mathfrak{a}_0}{\partial\varphi}. \quad (4)$$

Waetzmann und Bratke[1]) haben für den Fall der Normalstellung eine eingehende Diskussion über die Vernachlässigung der zweiten und höheren Potenzen der Winkel ε, ε_1, ε_2 geführt. Die dort gefundenen Ergebnisse lassen sich näherungsweise übertragen. Eine genaue Diskussion ist jedoch erst nach Feststellung der geometrischen Beziehungen zwischen den Winkeln und nach Zurückführung derselben auf meßbare Größen möglich.

b) Nullstellung. Zunächst wird die Erscheinung untersucht, die eine nach der Gaussschen Theorie abbildende Linse hervorrufen würde, und zwar vorläufig unter Beschränkung auf die Horizontalebene.

Als Nullstellung des Spiegels R wurde bei Normalstellung der Linse L stets diejenige bezeichnet, bei der die Oberfläche von R mit der hinteren Brennebene von L zusammenfiel (Fig. 12). Die Gangunterschiede, die die Teilstrahlen an der planparallelen Platte erleiden,

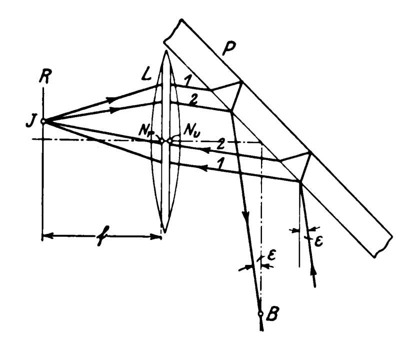


Fig. 12. Strahlenverlauf bei Normalstellung der Linse L ($\Psi = 0$) und Nullstellung des Spiegels R ($\epsilon = 0$).

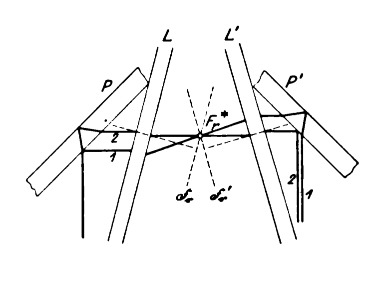


Fig. 13. Verlauf des aus dem Zentralstrahl hervorgegangenen Strahlenpaares bei gedrehter Linse und Nullstellung des Spiegels ($\epsilon = 0$).

sind dann genau gleich und heben sich auf, unabhängig von der ursprünglichen Richtung ε und von der Einfallshöhe der Strahlen. Bei Nullstellung kann demnach keine Interferenzerscheinung zustande kommen, das Gesichtsfeld muß gleichmäßig hell erscheinen.

Man sieht leicht ein, daß es bei der veränderten Anordnung, bei der die Linsenachse gegen den Zentralstrahl geneigt ist (Fig. 1), eine solche Nullstellung im strengen Sinne nicht geben kann. Die Spiegeloberfläche schneidet die hintere Brennebene $\mathfrak{F}_r$ in einer vertikalen Geraden. Für die Punkte dieser Geraden bzw. alle Strahlen, die in ihnen zum Schnitt kommen, befindet sich der Spiegel in „Nullstellung". Diese Strahlen verlaufen nach dem zweiten Durchgange durch die

[1]) E. Bratke u. E. Waetzmann, a. a. O.

Linse parallel zu ihrer Richtung vor dem ersten Durchgange, schneiden sich also nicht im Endlichen und haben auch keinen Gangunterschied. Für alle anderen Punkte der Brennebene dagegen steht der Spiegel außerhalb der Nullstellung, und die entstehenden Gangunterschiede führen zu einer Interferenzerscheinung.

Um dennoch zu einer eindeutigen Festsetzung zu kommen, wird für die folgenden Untersuchungen als Nullstellung die Nullstellung

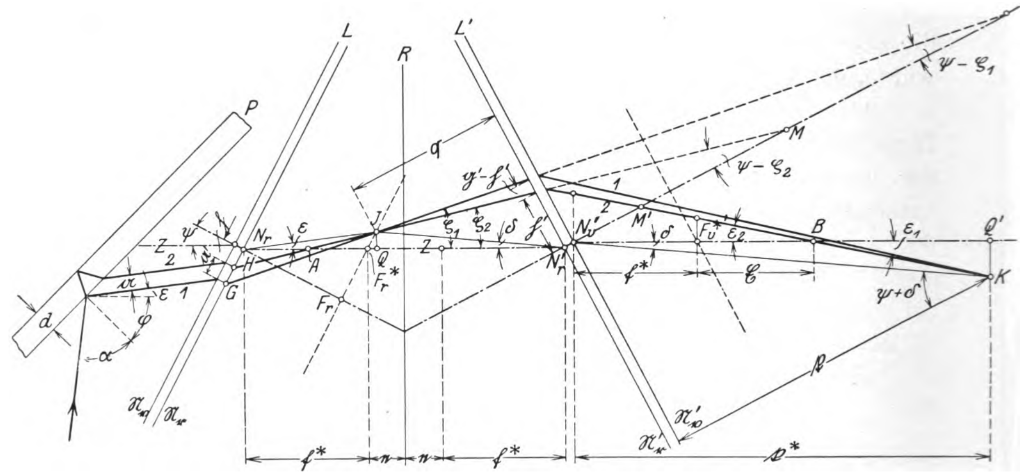


Fig. 14. Verlauf eines Strahlenpaares bei gedrehter Linse L. Die zweite Spiegelung an der planparallelen Platte ist fortgelassen.

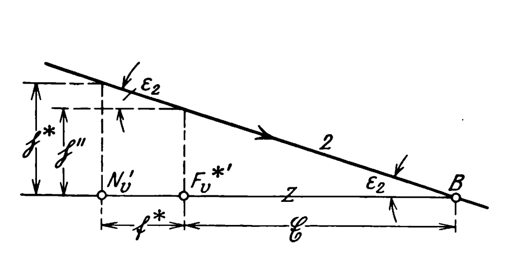


Fig. 14 a. Bestimmungsstücke des Strahles 2.

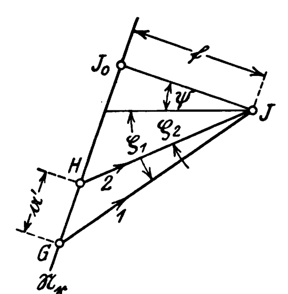


Fig. 14b. Zur Berechnung der Winkel ζ_1 und ζ_2.

des Spiegels für den Zentralstrahl bezeichnet. In der Nullstellung (Fig. 13) geht die Spiegeloberfläche durch den Durchstoßungspunkt F_r^* des Zentralstrahls mit der hinteren Brennebene $\mathfrak{F}_r$. Den Strahlenverlauf ersieht man aus Fig. 13, bei der das zuerst von Lummer angewandte Spiegelungsverfahren (Spiegelung an R) benutzt ist. Die Entfernung $\mathfrak{e}$ des Spiegels aus der oben definierten Nullstellung wird positiv gerechnet, wenn R außerhalb von F_r^* steht (Fig. 1).

c) **Geometrische Beziehungen.** Der Berechnung zugrunde gelegt sind Figg. 14, 14a und 14b, wo der Übersichtlichkeit halber die zweite Reflexion der Teilstrahlen an P fortgelassen ist. Die Größen mit einem Strich beziehen sich im allgemeinen auf den zweiten Strahlendurchgang nach der Reflexion an R, diejenigen mit einem Stern auf Richtungen parallel oder senkrecht zum Zentralstrahl Z.

$$\mathfrak{f}^* = N_r F_r^* = \frac{\mathfrak{f}}{\cos\psi} \tag{5}$$

ist die Entfernung vom Hauptpunkte, in der der Zentralstrahl die zugehörige Brennebene $\mathfrak{F}_r$ schneidet; $\mathfrak{h}^*$ bzw. $\mathfrak{h}''$ ist die Höhe, in der der Strahl (2) die durch den vorderen Hauptpunkt bzw. die durch den Brennpunkt $F_v^{*\prime}$ gehende Normalebene zum Zentralstrahl schneidet. Die letzterwähnte Ebene wird kurz Einstellebene genannt.

B ist der Blendenmittelpunkt des Beobachtungsapparates; $\mathfrak{E}$ seine Entfernung von $F_v^{*\prime}$; A der zu B in bezug auf L' konjugierte Punkt; I und K sind die konjugierten Schnittpunkte der Teilstrahlen (1) und (2); Q und Q' ihre Projektionen auf den Zentralstrahl. In dem Verlaufe zwischen L und L' bilden die Teilstrahlen mit dem Zentralstrahl die Winkel ζ_1 und ζ_2. Der anfängliche Abstand der Teilstrahlen (1) und (2) ist:

$$\mathfrak{a} = \frac{d \sin 2(\varphi + \varepsilon)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\varphi + \varepsilon)}}, \tag{6}$$

der Unterschied ihrer Einfallshöhen an den Hauptebenen der Linse L:

$$\mathfrak{a}' = \frac{\mathfrak{a}}{\cos(\psi + \varepsilon)}. \tag{7}$$

Die strenge Rechnung ergibt folgende Beziehungen:

$$\operatorname{tg}\varepsilon_2 = \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{E}}, \tag{8}$$

$$\operatorname{tg}\varepsilon = \frac{\operatorname{tg}\varepsilon_2 - 2\dfrac{\mathfrak{e}\,\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^{*2}}}{1 - 2\dfrac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi\left(1 + \dfrac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)}, \tag{9}$$

$$\operatorname{tg}\varepsilon_1 = \frac{\operatorname{tg}\varepsilon_2 + 2\dfrac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\cdot\dfrac{\mathfrak{a}'\cos\psi}{\mathfrak{f}^*}\left[1 - 2\dfrac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\psi\,.\operatorname{tg}\varepsilon_2\right]}{1 + 2\dfrac{\mathfrak{a}'\cos\psi}{\mathfrak{f}^*}\left(1 + \dfrac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)\operatorname{tg}\psi\left[1 - 2\dfrac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\psi\operatorname{tg}\varepsilon_2\right]}. \tag{10}$$

Setzt man $\psi = 0$ und $\operatorname{tg}\varepsilon_2 = \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{E}}$, so erhält man [1]):

$$\mathfrak{a}' = \frac{\mathfrak{a}}{\cos\varepsilon}; \quad \operatorname{tg}\varepsilon = \operatorname{tg}\varepsilon_2 - 2\frac{\mathfrak{e}\,\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^2}; \quad \operatorname{tg}\varepsilon_1 = \operatorname{tg}\varepsilon_2 + 2\frac{\mathfrak{a}'\,\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^2}.$$

---

1) E. Bratke u. E. Waetzmann, a. a. O.

d) Entwickeln der Winkel. Aus den Gleichungen (9) und (10) ist folgendes zu ersehen. Die in den Zählern von $\operatorname{tg}\varepsilon$ und $\operatorname{tg}\varepsilon_1$ auftretenden Ausdrücke sind höchstens von derselben Größenordnung, im allgemeinen aber kleiner als $|\operatorname{tg}\varepsilon_{2\,max}|$. Die maximale Spiegelverschiebung $\mathfrak{e}_{max}$, bei der die Interferenzkurven noch beobachtet werden können, ist cet. par. annähernd proportional dem Quadrate der Brennweite der Linse und umgekehrt proportional der Dicke d der planparallelen Platte. Bei einer Linse von $f = 340$ mm Brennweite und der Beobachtungsentfernung $\mathfrak{E} = 1700$ mm beträgt sie für die dünnste Platte ($\mathfrak{a}_0 = 2{,}33$ mm) etwa $\mathfrak{e}_{max} = 12\text{ mm} \sim \frac{\mathfrak{f}}{28}$. Bei der maximalen Einfallshöhe $\mathfrak{h}'' = 20$ mm ist also $\operatorname{tg}\varepsilon_2 = \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{E}} = 0{,}0118$, $\frac{\mathfrak{e}\,\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^2} = 0{,}0042$. Für $\operatorname{tg}\varepsilon_1$ liegen die Verhältnisse noch günstiger, da $\mathfrak{a}'\cos\psi < |\mathfrak{h}''_{max}|$ und die weiteren Glieder noch kleiner sind. In den Nennern treten etwas größere Glieder auf. Bei obigem Beispiel ist für $\psi = 15^0$: $\frac{2\,\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}}\operatorname{tg}\psi \sim 0{,}06$ (bei ε_1 ist das Hauptglied entsprechend kleiner). Da diese Ausdrücke jedoch neben der 1 stehen, haben sie keinen Einfluß auf die Größenordnung des Bruches.

Man erkennt somit, daß $\operatorname{tg}\varepsilon$ und $\operatorname{tg}\varepsilon_1$ von derselben Größenordnung sind wie $\operatorname{tg}\varepsilon_{2max} = \frac{|\mathfrak{h}''_{max}|}{\mathfrak{E}}$. Das Ergebnis, betreffend die Vernachlässigung höherer Potenzen der Winkel ε, ε_1, ε_2 in dem Ausdruck für den Gangunterschied bei Normalstellung läßt sich also auf den Fall der gedrehten Linse übertragen; beobachtet man aus genügend großer Entfernung, so braucht man die quadratischen Glieder nicht mehr zu berücksichtigen. Daher werden im folgenden die Tangenten der Winkel ε, ε_1, ε_2 gleich ihren Bogen gesetzt. $\mathfrak{h}'', \mathfrak{a}', \mathfrak{e}$ werden von gleicher Größenordnung angenommen. $\left(\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\right)^2$ wird von der Größenordnung ε_2 angenommen (in Wirklichkeit ist es fast stets kleiner). Berücksichtigt werden Glieder bis zur Größenordnung $\varepsilon^{3/2}$. Damit ergeben sich folgende Beziehungen für die Winkel:

$$\mathfrak{a}' = \frac{\mathfrak{a}_0}{\cos\psi}\left[1 + \varepsilon\left(\frac{2\,\mathfrak{b}_0}{\mathfrak{a}_0} + \operatorname{tg}\psi\right)\right], \tag{7a}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{E}}, \tag{8a}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_2 - 2\,\frac{\mathfrak{e}\,\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^{*2}} + 2\,\varepsilon_2 \cdot \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi - 4\,\frac{\mathfrak{e}\,\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^{*3}}\operatorname{tg}\psi, \tag{9a}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 + 2\,\frac{\mathfrak{e}\cdot\mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^{*2}}\left(1 - 2\,\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi\right) - 2\,\varepsilon_2 \cdot \frac{\mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi - 4\,\frac{\mathfrak{a}_0^2\,\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^{*3}}\operatorname{tg}\psi. \tag{10a}$$

e) **Aufstellung und Diskussion der Gangunterschiedsgleichung, Vergleich mit der Beobachtung.** Vernachlässigt man in (2) die höheren Winkelpotenzen und setzt die Werte aus (8a) bis (10a) ein, so folgt:

$$\varDelta = \mathfrak{a}_0 \cdot \frac{\mathfrak{a}_0 + 2\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} \left\{ \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*} \left[1 + 2\frac{\mathfrak{h}'' - \mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*} \operatorname{tg} \psi \right] - \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{E}} \operatorname{tg} \psi \right\}. \qquad (2a)$$

Daraus ersieht man:

1. In der Höhe $\mathfrak{h}'' = -\frac{\mathfrak{a}_0}{2}$ ist der Gangunterschied stets $\varDelta = 0$. Das ist der „Nullstreifen“ der Beobachtungen.

2. Bei gedrehter Linse steigt der Gangunterschied nicht mehr linear mit der Höhe $\mathfrak{h}''$ an. Trägt man $\varDelta$ bei festem $\mathfrak{e}$ als Funktion von $\mathfrak{h}''$ auf, so erhält man eine Parabel statt der Geraden bei Normalstellung[1]), d. h. die Interferenzstreifen sind nicht mehr äquidistant. Ein Vergleich zeigt aber, daß die Unsymmetrie, die theoretisch für ideale Linsen hergeleitet ist, der an Fernrohrlinsen beobachteten gerade entgegengesetzt ist.

3. In einer festgehaltenen Höhe $\mathfrak{h}''$ ist der Gangunterschied nicht mehr genau proportional der Spiegelentfernung $\mathfrak{e}$.

4. Die Entfernung $\mathfrak{E}$ des Beobachtungsapparates von der Einstellebene tritt bei gedrehter Linse schon in Gliedern von der Ordnung $\varepsilon^{3/2}$ auf, nicht wie bei Normalstellung erst in solchen von der Ordnung ε^2. Deshalb ist es erforderlich, mit einer sehr engen Blende zu arbeiten, da sonst Strahlenpaare in den Apparat gelangen, die die Einstellebene in derselben Höhe $\mathfrak{h}''$ durchsetzt haben, aber den Zentralstrahl in verschiedener Entfernung $\mathfrak{E}$ schneiden, daher verschiedenen Gangunterschied besitzen und bewirken, daß die Interferenzerscheinung verwaschen wird. Der Einfluß dieses Gliedes wird ersichtlich um so kleiner, je weiter der Beobachtungsapparat von der Einstellebene entfernt ist.

5. Bei Nullstellung des Spiegels, $\mathfrak{e} = 0$, verschwindet der Gangunterschied

$$\varDelta_0 = -\mathfrak{a}_0 \cdot \frac{\mathfrak{a}_0 + 2\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} \cdot \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{E}} \operatorname{tg} \psi$$

außer am Nullstreifen $\mathfrak{h}'' = -\frac{\mathfrak{a}_0}{2}$ nur noch an der Stelle $\mathfrak{h}'' = 0$, d. h. für den Zentralstrahl. An allen übrigen Stellen hat er Werte, die stark von der Beobachtungsentfernung $\mathfrak{E}$ abhängen. Im Bratkeschen Falle ($\psi = 0$) ist $\varDelta_0 = 0$, das Gesichtsfeld ist gleichmäßig hell.

---

[1]) E. Bratke u. E. Waetzmann, a. a. O.

6. Das in $\mathfrak{h}''$ quadratische Glied verschwindet bei der Spiegelentfernung $\mathfrak{e} = \frac{\mathfrak{f}^{*2}}{2\mathfrak{E}}$. Diese ist stets positiv, d. h. der Spiegel muß sich dazu jenseits der Nullstellung befinden.

Der Gangunterschied ist in erster Näherung gegeben durch das Glied $\mathfrak{a}_0 \frac{2\mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*} \cdot \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}$. Die obere Grenze für $\mathfrak{e}$ ist gegeben durch die kleinste Breite i der Interferenzstreifen, die mit dem Beobachtungsapparat noch wahrgenommen werden kann. Bei der Beobachtungsentfernung $\mathfrak{E} = 1700$ mm z. B. war $i_{\min}$ etwa $^2/_3$ mm, dem entspricht für die gelbe Hg-Linie $\lambda = 578\,\mathrm{m}\mu$

$$\frac{|\mathfrak{e}_{\max}|}{\mathfrak{f}^{*2}} \sim \frac{1}{2\mathfrak{a}_0} \cdot \frac{\lambda}{i_{\min}} \sim \frac{1}{2\mathfrak{a}_0} \cdot 0{,}87 \,.\, 10^{-3}.$$

Für die dünnste Platte $\mathfrak{a}_0 = 2{,}33$ mm müßte demnach $\mathfrak{E} \geqq 4000$ mm sein, damit der Koeffizient von $\mathfrak{h}''^2$ verschwindet, für die dickste $\mathfrak{a}_0 = 7{,}24$ mm sogar $\mathfrak{E} \geqq 8300$ mm, während in Wahrheit die Entfernung nur 1700 mm betrug, wie angegeben. Immerhin kann für $\mathfrak{a}_0 = 2{,}33$ mm das quadratische Glied ziemlich klein werden. Zum Vergleich mit der Beobachtung wurde mit den Daten der in § 2 gegebenen Tabelle folgende Streifenzahl berechnet:

Tabelle 2.

$\mathfrak{e}$ in mm	Zahl der Interferenzstreifen			
	berechnet		beobachtet	
	links	rechts	links	rechts
6	$27^1/_2$	$26^1/_2$	27	27
4	19	$17^1/_2$	18	19
2	10	8	9	11
0	—	—	—	—
— 2	7	$10^1/_2$	10	7
— 4	$15^1/_2$	$19^1/_2$	19	$15^1/_2$
— 66	$24^1/_2$	29	28	24

Qualitativ wird also die Zunahme der Unsymmetrie bei Annäherung des Spiegels an die Linse, die nach § 2 beobachtet wurde, schon durch die Theorie für ideale Linsen wiedergegeben — eben bis auf das entgegengesetzte Vorzeichen des Zusatzgliedes. Eine quantitative Übereinstimmung zwischen „idealer“ Theorie und Beobachtung war selbstverständlich nicht zu erwarten, doch ist es auffällig und erfordert besondere Aufmerksamkeit, daß die Vorzeichenumkehr bei allen geprüften Linsen auftrat.

§ 4. Ort der Erscheinung.

a) Aufstellung eines strengen Ausdrucks für die Entfernung u des Interferenzortes. Für den Ort der Interferenzerscheinung als Schnittpunkt U der interferierenden Strahlen läßt sich aus der Theorie ein strenger Ausdruck herleiten. Die Teilstrahlen (1) und (2) schneiden sich im Punkte K vor, im Punkte U nach der

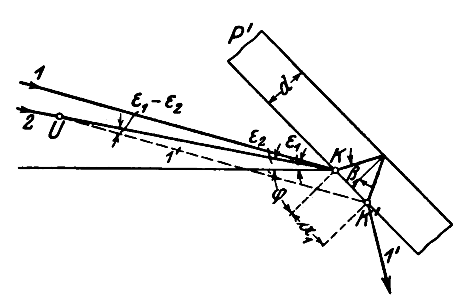


Fig. 15. Bestimmung des Interferenzortes U mit Hilfe der Plattenkonstanten sowie der Winkel ε_1 und ε_2.

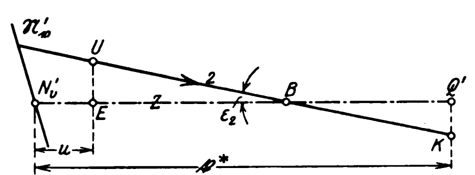


Fig. 16. Bestimmung der Entfernung U des Interferenzortes vom Linsenhauptpunkte N'_v.

zweiten Reflexion an der Rück- bzw. Vorderfläche der planparallelen Platte P[1]) (s. Fig. 11). Den Betrag der Parallelverschiebung des Strahles (1) an P' nenne ich (Fig. 15):

$$\mathfrak{a}_1 = \frac{d \,.\, \sin 2(\varphi + \varepsilon_1)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\varphi + \varepsilon_1)}} \cdot \tag{11}$$

Die Projektion von UK auf den Zentralstrahl (siehe Fig. 16) ist $EQ' = UK \,.\, \cos\varepsilon_2 = \mathfrak{a}_1 \cdot \frac{\cos\varepsilon_2}{\sin(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$, und die Entfernung des Punktes E vom vorderen Hauptpunkte N'_v der Linse L':

$$N'_v E = u = k^* - \mathfrak{a}_1 \cdot \frac{\cos\varepsilon_2}{\sin(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \tag{12}$$

wenn $k^* = N'_v Q'$ gesetzt wird.

[1]) Vgl. hierzu E. Bratke u. E. Waetzmann, a. a. O.

Durch Rechnung an Hand der Fig. 14 findet man:

$$\mathfrak{f}^* = \frac{\mathfrak{f}^*}{2} \cdot \frac{1 + 2\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*} - 2\left(\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} + \operatorname{tg}\varepsilon_2\right)\left(1 + \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right) \cdot \operatorname{tg}\psi}{\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*} - \left(1 + \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right) \cdot \operatorname{tg}\psi \, . \operatorname{tg}\varepsilon_2} \tag{13}$$

und aus Gleichung (10):

$$\frac{\sin(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\cos\varepsilon_1 \, . \cos\varepsilon_2}$$

$$= \frac{2\,\mathfrak{a}'\cos\psi}{\mathfrak{f}^*} \cdot \frac{\left[\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*} - \operatorname{tg}\psi \, . \operatorname{tg}\varepsilon_2\left(1 + \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)\right]\left[1 - 2\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\psi \, . \operatorname{tg}\varepsilon_2\right]}{1 + 2\frac{\mathfrak{a}'\cos\psi}{\mathfrak{f}^*}\left(1 + \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)\operatorname{tg}\psi\left[1 - 2\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\psi \, . \operatorname{tg}\varepsilon_2\right]} \tag{14}$$

Damit erhält man streng:

$$\left.\begin{aligned} u = \frac{\mathfrak{f}^*}{2} \\ \cdot \frac{\left\{1 + 2\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*} - 2\left(\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} + \operatorname{tg}\varepsilon_2\right)\left(1 + \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)\operatorname{tg}\psi - \frac{2\,\mathfrak{a}_1}{\mathfrak{f}^*\cos\varepsilon_1}\left(1 + \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)\operatorname{tg}\psi - \frac{\mathfrak{a}_1}{\mathfrak{a}'\cos\psi\cos\varepsilon_1} \cdot \frac{1}{1 - 2\mathfrak{h}''/\mathfrak{f}^*\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\psi\operatorname{tg}\varepsilon_2}\right\}}{\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*} - \left(1 + \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)\operatorname{tg}\psi \, . \operatorname{tg}\varepsilon_2} \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

Die Gleichung läßt sich in dieser komplizierten Form nicht allgemein diskutieren, doch geht in Übereinstimmung mit den Überlegungen in § 3b folgendes aus ihr hervor: Bei Normalstellung der Linse ($\psi = 0$) schneiden sich für Nullstellung des Spiegels ($\mathfrak{e} = 0$) die Strahlen im Endlichen überhaupt nicht: $u = \infty$. Ist die Linse gedreht, so kann der Nenner N auch für $\mathfrak{e} = 0$ endliche, wenn auch kleine Werte annehmen, und zwar wechselt er dann sein Vorzeichen mit ε_2. Das bedeutet, daß in der Nullstellung eine sehr starke Abhängigkeit des Interferenzortes von der Schnitthöhe $\mathfrak{h}''$ besteht, derzufolge u zwischen $+\infty$ und $-\infty$ schwankt. Diese sehr starke Schwankung verringert sich mit zunehmendem $|\mathfrak{e}|$, da ε_2 in seiner Größe beschränkt ist. Im Unendlichen liegt immer diejenige Stelle der Interferenzerscheinung, für die $\mathfrak{h}'' = \frac{\mathfrak{e} \, . \mathfrak{E}}{(\mathfrak{f}^* + \mathfrak{e}) \, . \operatorname{tg}\psi}$ ist. Die geschweifte Klammer im Zähler von u ist kleiner als 1, da in erster Näherung $\frac{\mathfrak{a}_1}{\mathfrak{a}'\cos\psi\cos\varepsilon_1} = 1$ ist, und die übrigen Glieder klein gegen 1 sind. Besitzt also der Nenner N nicht zu kleine Werte, d. h. befindet sich der Spiegel R in genügender Entfernung von der Null-

stellung, so ist es erlaubt, den Zähler zu entwickeln und damit u der genaueren Diskussion zugänglich zu machen.

b) Entwicklung und Diskussion von u. Die Entwicklung des Zählers soll bis zu derselben Ordnung $\varepsilon^{3/2}$ gehen wie beim Gangunterschiede Δ. Durch geeignete Zusammenfassung bekommt man folgenden Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} u = {} & \mathfrak{f}^* - 2\frac{\mathfrak{b}_0}{\mathfrak{a}_0}(\mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0) \\ & - \operatorname{tg}\psi\left[(2\mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0) + 4\frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi + 8\frac{\mathfrak{b}_0}{\mathfrak{a}_0}\cdot\frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^*}\right] \\ & - \frac{\mathfrak{f}^*(2\mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0)\operatorname{tg}\psi(1 + \varepsilon_2\operatorname{tg}\psi) + 2\mathfrak{h}''^2 \cdot \operatorname{tg}^2\psi + 4\frac{\mathfrak{h}''^3}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}^3\psi + 2\mathfrak{f}^* \cdot \mathfrak{b}_0 \cdot \varepsilon_2\operatorname{tg}\psi}{\mathfrak{e} - \mathfrak{f}^* \cdot \varepsilon_2 \cdot \operatorname{tg}\psi - \mathfrak{e} \cdot \varepsilon_2 \cdot \operatorname{tg}\psi} \end{aligned}\right\} = \left\{\begin{aligned} & u_0 \\ & -\Sigma_1 \\ & -\frac{\Sigma_2}{N} \end{aligned}\right\} \cdot \quad (12\,\mathrm{b})$$

Für $\psi = 0$ ist $\Sigma_1 = \Sigma_2 = 0$ und u erhält die schon von Bratke[1]) diskutierte Form:

$$u = u_0 = \mathfrak{f}^* - 2\frac{\mathfrak{b}_0}{\mathfrak{a}_0}(\mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0).$$

Die Erscheinung liegt mit großer Annäherung in der vorderen Brennebene der Linse L. Als maximale Abweichung wird dort etwa 6,75 mm gefunden. Sie ist unabhängig von Brennweite und Spiegelstellung.

Das nächste Glied:

$$\Sigma_1 = \operatorname{tg}\psi\left[(2\mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0) + 4\frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi + 8\frac{\mathfrak{b}_0}{\mathfrak{a}_0}\cdot\frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^*}\right],$$

das bei gedrehter Linse auftritt, ruft ebenfalls keine bedeutende Verschiebung des Interferenzortes aus der Einstellebene, die jetzt an die Stelle der Brennebene tritt, hervor. Der erste Summand $(2\mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0)\operatorname{tg}\psi$, der den Haupteinfluß hat, beträgt z. B. für $\psi = 15^0$ im Maximum etwa 9,5 mm bei der dünnsten Platte ($\mathfrak{a}_0 = 2{,}33$ mm), bei den dickeren weniger.

Das Hauptinteresse beansprucht das letzte Glied $\frac{\Sigma_2}{N}$. Man übersieht sofort, daß im allgemeinen $\mathfrak{e}$ recht große Werte annehmen muß, damit der Nenner einigermaßen die Größe des Zählers erreicht. Meist ist aber N viel kleiner als Σ_2, so daß eine starke Abhängigkeit des Interferenzortes von der Spiegelstellung besteht. Trägt man für eine

---

1) Bratke, Diss. Breslau 1922.

festgehaltene Höhe den Bruch $\frac{\Sigma_2}{N}$ als Funktion von $\mathfrak{e}$ auf, so erhält man eine gleichseitige Hyperbel. Die Glieder u_0 und Σ_1 sind von $\mathfrak{e}$ unabhängig, bewirken daher nur eine Verschiebung der Hyperbel.

Für den Nullstreifen verschwindet das Hauptglied von Σ_2. Es wird

$$\left.\begin{aligned} u &= u_m, \\ u_m - \mathfrak{f}^* &= -\mathfrak{b}_0 - \operatorname{tg}\psi\left[\frac{\mathfrak{a}_0^2}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\psi + 2\frac{\mathfrak{a}_0\mathfrak{b}_0}{\mathfrak{f}^*}\right] \\ &\quad - \frac{\frac{\mathfrak{a}_0^2}{2}\operatorname{tg}^2\psi + \frac{\mathfrak{a}_0^3}{2\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}^3\psi + 2\mathfrak{f}^*\mathfrak{b}_0\varepsilon_2\operatorname{tg}\psi}{\mathfrak{e} - \mathfrak{f}^*.\varepsilon_2\operatorname{tg}\psi - \mathfrak{e}.\varepsilon_2\operatorname{tg}\psi} \end{aligned}\right\}. \tag{12b'}$$

Die ersten Glieder machen bei den Verhältnissen der angestellten Beobachtungen weniger als 1 mm aus. Das größte Glied des Zählers ist bei der dicken Platte ($\mathfrak{a}_0 = 7{,}24$ mm) für $\psi = 15^0: \frac{\mathfrak{a}_0^2}{2}\operatorname{tg}^2\psi = 1{,}64$ mm, d. h. schon bei geringer Verschiebung des Spiegels aus der Nullstellung beträgt auch der Einfluß des Bruches weniger als 1 mm. Damit gewinnt man ein Bild von der Lage der Interferenzerscheinung im Raume. Der Nullstreifen $\mathfrak{h}'' = -\frac{\mathfrak{a}_0}{2}$ befindet sich in der Einstellebene. Für $\psi > 0$, $\mathfrak{e} > \mathfrak{f}^*\varepsilon_2\operatorname{tg}\psi$ liegt die rechte Hälfte der Erscheinung, für die $\mathfrak{h}'' + \frac{\mathfrak{a}_0}{2} > 0$, in größerer Entfernung (es ist $u < \mathfrak{f}^*$); die linke Hälfte, für die $\mathfrak{h}'' + \frac{\mathfrak{a}_0}{2} < 0$, in kleinerer Entfernung ($u > \mathfrak{f}^*$) vom Beobachter. Der Unterschied ist um so größer, je näher der Spiegel der Nullstellung ist. Kehren $\mathfrak{e}$ oder ψ ihr Vorzeichen um, so erfolgen alle Abweichungen in entgegengesetztem Sinne, aber nicht genau gleicher absoluter Größe. Die Abweichungen sind in erster Näherung proportional $\operatorname{tg}\psi$.

c) Vergleich mit den Beobachtungen. Zum Vergleich mit der Theorie wurde die Abhängigkeit des Interferenzortes von der Höhe $\mathfrak{h}''$ und der Spiegelstellung $\mathfrak{e}$ an der Fernrohrlinse $f = 340$ mm mit der dicken Platte ($\mathfrak{a}_0 = 7{,}24$ mm) experimentell untersucht. Bei fester Spiegelstellung wurde das Okular des Beobachtungsfernrohrs nacheinander auf die Interferenzkurven an beiden Rändern und in der Mitte scharf eingestellt und die jedesmalige Okularstellung abgelesen. Der Spiegel wurde dann systematisch verschoben und die ganze Meßreihe gewöhnlich zweimal wiederholt. Die Beobachtungen erfolgten

bei monochromatischem Lichte ($\lambda = 578\,\mathrm{m}\mu$). Eine Schwierigkeit ergab sich insofern, als bei großer Öffnung des Beobachtungsfernrohrs unter Umständen kaum Streifen zu sehen sind, bei kleiner aber die Einstellung des Okulars infolge der bekannten Zunahme der Tiefenwirkung immer unsicherer wird. Es mußte also eine mittlere optimale Öffnung gesucht werden.

Die Einstellung des Fernrohrs auf ∞ erfolgte mittels der senkrechten Streifen gleicher Neigung, die auftreten, wenn der Spiegel im Brennpunkte der Linse steht. Aus den reduzierten Okularstellungen

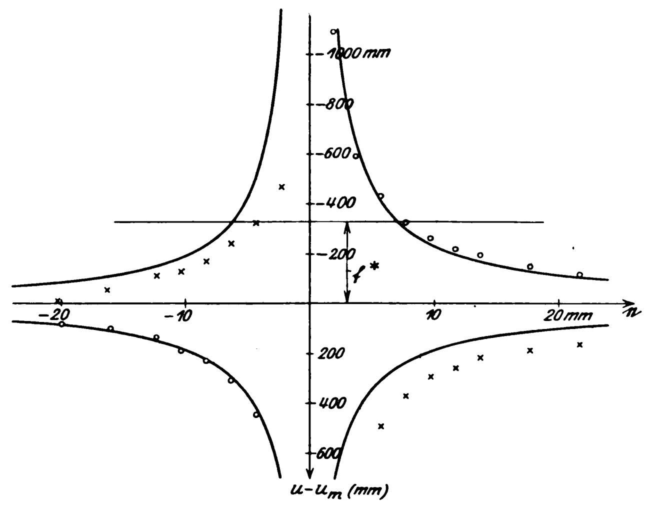


Fig. 17. (M. R. 16.) Ort der Erscheinung. Zielfernrohrobjektiv $f = 340$ mm. $\mathfrak{a}_0 = 2{,}33$ mm. $\psi = 10^0$. Ausgezogene Kurven: theoretisch berechnet.
∘∘∘ rechter Bildrand } beobachtet.
××× linker Bildrand }
Beim Nullstreifen: Abweichungen vom mittleren Ort unter ± 10 mm.

und der Brennweite des Beobachtungsobjektivs ist die wahre Entfernung des Interferenzortes berechnet.

Übereinstimmend mit der Theorie ergibt sich, daß der Ort für den Nullstreifen — abgesehen von der unmittelbaren Umgebung der Nullstellung (± 2 mm) — innerhalb der Fehlergrenzen nicht von der Spiegelstellung $\mathfrak{e}$ abhängt. Einen genaueren Vergleich ermöglicht Fig. 17. Die ausgezogenen Kurven sind nach der Theorie berechnet, die Punkte aus der Beobachtung gewonnen. Die Theorie gibt den Verlauf im ganzen richtig wieder, wenn auch die Übereinstimmung keine quantitative ist. Als Abszisse ist die Spiegelentfernung $\mathfrak{e}$, als

Ordinate der Abstand des Ortes je eines Bildrandes von dem mittleren Orte des Nullstreifens außerhalb der Nullstellung aufgetragen. Die Meßreihe für $\psi = 10^0$ zeigt einen glatteren Verlauf als eine frühere für $\psi = 5^0$. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei weiterer Verschärfung der Messungen die experimentellen Werte sich den theoretischen noch mehr angenähert hätten. Doch wurde die Frage nicht weiter verfolgt, weil für die vorliegende Aufgabe die Feststellung einer allgemeinen Übereinstimmung genügt.

d) Einfluß des Interferenzortes auf die Höhenbestimmung. Wichtig ist die Frage nach dem Einfluß, den die unregelmäßige Lage des Interferenzortes im Raume auf die Bestimmung der Höhe $\mathfrak{h}''$ aus den Interferenzbildern hat. Da die Erscheinung nicht mehr in einer Normalebene zum Zentralstrahl liegt, schneiden die in U interferierenden Teilstrahlen die früher definierte durch $F_v^{*\prime}$ gehende Einstellebene im allgemeinen in zwei verschiedenen Höhen $\mathfrak{h}''$ und $\mathfrak{g}''$ (Fig. 11). Ist der Höhenunterschied genügend klein, so kann man bei großer Entfernung des Beobachtungsapparates und kleiner Öffnung doch noch ein ziemlich scharfes Bild bekommen. Allgemein ist der Höhenunterschied

$$\mathfrak{h}'' - \mathfrak{g}'' = (\mathfrak{f}^* - u) . \sin(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) . \frac{1}{\cos \varepsilon_2} = (\mathfrak{f}^* - \mathfrak{k}^*) \frac{\sin(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\cos \varepsilon_2} + \mathfrak{a}_1. \quad (15)$$

Bei der Entwicklung braucht man nur bis zur Ordnung ε zu gehen, da in der Gangunterschiedsgleichung höhere Potenzen gleichfalls vernachlässigt sind. Man erhält dann:

$$\mathfrak{h}'' - \mathfrak{g}'' = 2 \cdot \frac{\mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*} \cdot \operatorname{tg} \psi (2 \mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0).$$

Der Höhenunterschied verschwindet demnach für den Nullstreifen $\left(\mathfrak{h}'' = -\frac{\mathfrak{a}_0}{2}\right)$ und ist der von diesem aus gerechneten Höhe $\mathfrak{h}''' = \mathfrak{h}'' + \frac{\mathfrak{a}_0}{2}$, ferner der Plattendicke und der Tangente des Drehwinkels direkt proportional.

Nimmt man an, daß der Schnittpunkt der interferierenden Strahlen bei der Projektion auf die Einstellebene gerade in die Mitte zwischen $\mathfrak{h}''$ und $\mathfrak{g}''$ verlegt wird (was mit großer Annäherung zutreffen dürfte, da die beiden Teilstrahlen gleiche Intensität haben), so wird der durch die Höhe $\mathfrak{h}''$ bestimmte Gangunterschied Δ in Wirklichkeit in der Höhe

$$\gamma'' = \frac{\mathfrak{h}'' + \mathfrak{g}''}{2} = \mathfrak{h}'' - \frac{\mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*} (2 \mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0) \operatorname{tg} \psi$$

beobachtet.

Definiert man analog zu $\mathfrak{h}'''$ die Höhe

$$\gamma''' = \gamma'' + \frac{\mathfrak{a}_0}{2} = \mathfrak{h}''' \left(1 - 2\,\frac{\mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*}\,\mathrm{tg}\,\psi\right)$$

und führt dies in die Gleichung für den Gangunterschied ein, so erhält man eine Form, die symmetrischer als die frühere ist:

$$\varDelta = \mathfrak{a}_0 \cdot \frac{2\,\gamma'''}{\mathfrak{f}^*} \left\{\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*} + \frac{\mathfrak{a}^0}{2}\left(\frac{1}{\mathfrak{E}} - \frac{2\,\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)\mathrm{tg}\,\psi - \gamma''' \cdot \left(\frac{1}{\mathfrak{E}} - \frac{2\,\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\right)\mathrm{tg}\,\psi\right\}.$$

γ''' ist die Höhe vom Nullstreifen aus gerechnet, die man unmittelbar aus den Interferenzbildern abliest. Bemerkenswert ist, daß infolge des linearen Zusammenhanges zwischen $\mathfrak{h}''$ und γ''' das quadratische Glied in $\varDelta$ keinerlei Änderung erfährt.

§ 5. Theorie für Linsen mit Abbildungsfehlern.

a) Annahmen über parallel zum Zentralstrahl einfallende Büschel. Die für ideal abbildende Linsen hergeleitete Gangunterschiedsgleichung konnte experimentell an keinem der zur Beobachtung benutzten Linsensysteme bestätigt werden. Offenbar ist in allen untersuchten Fällen der Einfluß bestimmter Linsenfehler zu groß, als daß er vernachlässigt werden könnte. Bei diesem Stande der Untersuchung war die Hauptschwierigkeit die, herauszufinden, welche Linsenfehler den Haupteinfluß auf die Vorzeichenumkehr des Zusatzgliedes haben. Das läßt sich von vornherein nicht übersehen. Daher ist im folgenden der Versuch gemacht, unter möglichst allgemeinen Annahmen über den Strahlenverlauf eine Gleichung für $\varDelta$ zu finden, die dann beliebig spezialisiert werden kann.

Die Abweichungen vom idealen Strahlengange kann man in verschiedener Weise definieren. Den Ausgangspunkt muß im vorliegenden Falle der „Zentralstrahl" bilden, der nach dem Durchgange durch die Linse parallel zu seiner Anfangsrichtung verläuft und zur Justierung der Linse dient (siehe § 2).

Wenn die Linse um eine vertikale Achse gedreht wird, ist die Horizontalebene eine Meridianebene der Linse. Für den Gangunterschied in der Horizontalebene kommt also nur ein Teil der möglichen Linsenfehler in Betracht, nämlich diejenigen, die sich auf meridionale Büschel beziehen. Diese sind:

1. Krümmung der Brennfläche der meridionalen Büschel (= Bildwölbung, wenn kein Astigmatismus vorhanden ist, also die Brennflächen der meridionalen und der sagittalen Büschel zusammenfallen).



2. Schnittweitenaberration für Strahlen mit verschiedener Einfallshöhe (= Koma).

3. Verzerrung oder Verzeichnung.

Der dritte Fehler kommt einer Knotenpunktsverschiebung im optischen System bei Änderung des Drehwinkels ψ gleich. Sein Einfluß wird bei der angewandten Methode, das Objektiv mittels des Zentralstrahles zu justieren, offenbar ausgeschaltet. Die Verzeichnung ließe sich meßbar feststellen mit Hilfe einer feineren Apparatur

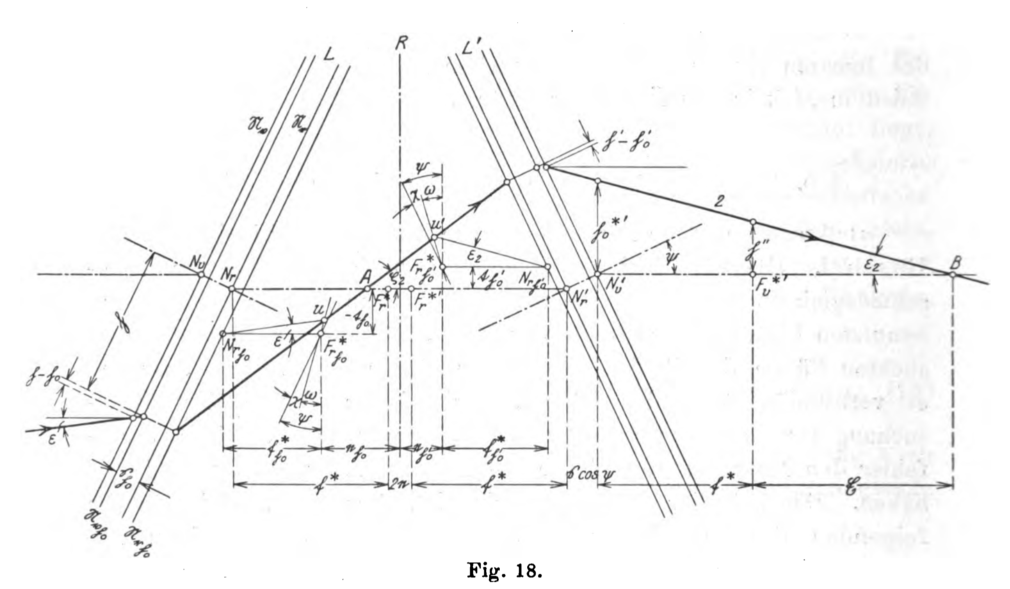


Fig. 18.

Verlauf des Strahles (2) bei Linsen mit Abbildungsfehlern.

— ähnlich der von Twyman[1]) benutzten —, die es gestattet, 1. das Objektiv genau um den Knotenpunkt für Achsenstrahlen zu drehen und 2. die darauf nötige Verschiebung des Objektivs mit der nötigen Genauigkeit zu messen. Die beiden anderen Fehler sollen, wie folgt, geometrisch gefaßt werden (Fig. 18).

Der Zentralstrahl schneidet ihm parallele unmittelbar benachbarte Strahlen im Brennpunkt F_r^*. Die Hauptebenen $\mathfrak{N}_v$ und $\mathfrak{N}_r$ werden von diesen Nachbarstrahlen in gleichen Höhen vor und nach der Brechung geschnitten. Das durch F_r^* gehende Element der Brennfläche bildet mit der Normalebene zur optischen Achse — der Gauss-

[1]) F. Twyman, a. a. O., 1921.

schen Brennebene — den Winkel χ, also mit der Normalebene zum Zentralstrahl den Winkel $\omega = \psi - \chi$. χ ist positiv, wenn die Brennfläche ihre konkave Seite der Linse zukehrt.

Ein ebenes, parallel zum Zentralstrahl verlaufendes Elementarbüschel, das die vordere Hauptebene $\mathfrak{N}_v$ des Zentralstrahls in der Höhe $\mathfrak{h}_0$ trifft, besitzt den Brennpunkt $F^*_{r\mathfrak{h}_0}$ und die Hauptebenen $\mathfrak{N}_{v\mathfrak{h}_0}$ und $\mathfrak{N}_{r\mathfrak{h}_0}$, die es in der Höhe $\mathfrak{h}$ schneidet. $F^*_{r\mathfrak{h}_0}$ hat vom Spiegel die Entfernung $\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0}$, vom Zentralstrahl den Abstand $\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0}$, von der hinteren Hauptebene die Entfernung $f^*_{r\mathfrak{h}_0}$, parallel zum Zentralstrahl gerechnet. $\mathfrak{s}_{\mathfrak{h}_0}$ ist der Abstand der zur Höhe $\mathfrak{h}_0$ gehörigen Hauptebenen voneinander.

b) Annahmen über Büschel, die kleine Winkel mit dem Zentralstrahl bilden. Bei der benutzten Anordnung bilden die interferierenden Strahlen mit dem Zentralstrahl kleine Winkel ε. Über die Brechung dieser Strahlen muß man einige einschränkende Annahmen machen.

1. Ein Strahl, der die vordere Hauptebene $\mathfrak{N}_v$ des Zentralstrahls in der Höhe $\mathfrak{h}_0$ schneidet, besitzt dieselben Hauptebenen $\mathfrak{N}_{v\mathfrak{h}_0}$ und $\mathfrak{N}_{r\mathfrak{h}_0}$, wie der parallel zum Zentralstrahl verlaufende, und denselben Brennpunkt $F^*_{r\mathfrak{h}_0}$. Der durch die Winkeldifferenz ε entstehende Unterschied in der Höhe $\mathfrak{h}$ wird vernachlässigt.

2. Das Brennflächenelement durch $F^*_{r\mathfrak{h}_0}$ sei parallel zu dem durch F^*_r, d. h. der Winkel χ hänge nur vom Drehwinkel ψ, nicht von der Einfallshöhe $\mathfrak{h}$ ab.

3. Nach der Brechung gehe der Strahl durch denjenigen Punkt u der Brennfläche, für den $\measuredangle u N_{r\mathfrak{h}_0} F^*_{r\mathfrak{h}_0} = \varepsilon$ ist.

Mit diesen Annahmen wird man den meisten vorkommenden Fällen Rechnung tragen können.

Fällt $F^*_{r\mathfrak{h}_0}$ mit F^*_r zusammen, so ist die Schnittweitendifferenz (Koma) beseitigt.

Fallen auch die Hauptebenen $\mathfrak{N}_{v\mathfrak{h}_0}$ mit $\mathfrak{N}_v$ und $\mathfrak{N}_{r\mathfrak{h}_0}$ mit $\mathfrak{N}_r$ zusammen, so sind die wahren Brennweiten für alle Höhen gleich.

Ist $\chi = 0$ für jeden Wert von ψ, so ist die Brennfläche eine Ebene.

c) Geometrische Beziehungen. Die geometrischen Beziehungen zwischen den einzelnen Stücken sind natürlich sehr umständlich und unübersichtlich. Die wichtigsten lauten streng:

$$\operatorname{tg}\zeta_2=\frac{[\mathfrak{h}_0'\cos\psi+(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0})\sin\psi-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}]\,[\cos\omega-\operatorname{tg}\varepsilon_2\sin\omega]-\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}\operatorname{tg}\varepsilon_2\cos\omega}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}\cos\omega-[\mathfrak{h}_0'\cos\psi+(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_{\mathfrak{h}_0})\sin\psi-\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0}]\,[\cos\omega-\operatorname{tg}\varepsilon_2\sin\omega]\operatorname{tg}\psi}=\frac{\left[\frac{\mathfrak{h}_0'}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\cos\psi+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\sin\psi-\frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\right](1-\operatorname{tg}\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega)-\operatorname{tg}\varepsilon_2}{1-\left[\frac{\mathfrak{h}_0'}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\cos\psi+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\sin\psi-\frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\right](1-\operatorname{tg}\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega)\operatorname{tg}\psi},$$

$$-\mathfrak{h}_0=\frac{[\mathfrak{e}+\mathfrak{f}^*+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}+\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}+\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}\operatorname{tg}\psi]\{[\mathfrak{h}_0'\cos\psi+(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0})\sin\psi-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}](\cos\omega-\operatorname{tg}\varepsilon_2\sin\omega)-\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}\operatorname{tg}\varepsilon_2\cos\omega\}-\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}\cos\omega(\cos\psi-\operatorname{tg}\varepsilon_2\sin\psi)[\mathfrak{h}_0'+(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0})\operatorname{tg}\psi]}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}\cos\omega\,(\cos\psi+\operatorname{tg}\varepsilon_2\sin\psi)-2\,[\mathfrak{h}_0'\cos\psi+(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0})\sin\psi-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}]\,(\cos\omega-\operatorname{tg}\varepsilon_2\sin\omega)\sin\psi},$$

$$\operatorname{tg}\varepsilon=\frac{\mathfrak{Z}_\varepsilon}{\mathfrak{N}_\varepsilon},$$

$$\mathfrak{Z}_\varepsilon=\left\{\left[\frac{\mathfrak{h}_0'}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\cos\psi+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\sin\psi-\frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\right](1-\operatorname{tg}\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega)-\operatorname{tg}\varepsilon_2\right\}\left(1+\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}+\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0}\operatorname{tg}\omega+\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}\operatorname{tg}\psi}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\right)$$
$$+(\cos\psi-\operatorname{tg}\varepsilon_2\sin\psi)\left[\frac{\mathfrak{h}_0'}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\operatorname{tg}\psi\right]-\frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\left\{1+\operatorname{tg}\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega-\left[\frac{\mathfrak{h}_0'}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\cos\psi+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\sin\psi-\frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\right](1-\operatorname{tg}\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega)(\operatorname{tg}\psi+\operatorname{tg}\omega)\right\},$$

$$\mathfrak{N}_\varepsilon=\left(\frac{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0}}-\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\operatorname{tg}\omega\right)\left\{1+\operatorname{tg}\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega-\left[\frac{\mathfrak{h}_0'}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\cos\psi+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\sin\psi-\frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\right](1-\operatorname{tg}\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega)(\operatorname{tg}\psi+\operatorname{tg}\omega)\right\}$$
$$-\operatorname{tg}\omega\left\{\left[\frac{\mathfrak{h}_0'}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\cos\psi+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\sin\psi-\frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\right](1-\operatorname{tg}\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega)-\operatorname{tg}\varepsilon_2\right\}\left(1+\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}+\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0}\operatorname{tg}\omega+\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}\operatorname{tg}\psi}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\right)$$
$$+\operatorname{tg}\omega(\cos\psi-\operatorname{tg}\varepsilon_2\sin\psi)\left(\frac{\mathfrak{h}_0'}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*_{\mathfrak{h}_0'}}\operatorname{tg}\psi\right).$$

Um ζ_1, $\mathfrak{g}_0'$ und ε_1 zu berechnen, hat man in obigen Formeln $\mathfrak{h}_0'$ durch $\mathfrak{g}_0$ und ε_2 durch ε zu ersetzen. Es ist, wie in § 3,

$$\mathfrak{g}_0 - \mathfrak{h}_0 = \mathfrak{a}' = \frac{\mathfrak{a}}{\cos(\psi + \varepsilon)}, \qquad \mathfrak{a} = \frac{d \cdot \sin 2(\varphi + \varepsilon)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\varphi + \varepsilon)}}.$$

d) **Entwicklung der Winkel ε und ε_1 und Aufstellung der Gangunterschiedsgleichung.** Bei der Entwicklung wird angenommen, daß die Ausdrücke $\frac{\mathfrak{s}}{\mathfrak{f}^*}$ und $\frac{\mathfrak{t}}{\mathfrak{f}^*}$ höchstens von der Größenordnung $\mathfrak{h}_0'^2/\mathfrak{f}^{*2}$ oder ε sind. Ferner werden die verschiedenen Brennweiten durch eine mittlere f_m^* ersetzt, und für $\mathfrak{h}_0'$ die Höhe $\mathfrak{h}''$ eingeführt, in der der Teilstrahl (2) die Einstellebene schneidet. Dann folgt:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon = \varepsilon_2 &- \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} \cdot \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} - \frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0} - \mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \\ &+ 2\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\varepsilon_2 \operatorname{tg}\omega - \frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^{*2}} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} (\operatorname{tg}\psi + \operatorname{tg}\omega) \\ &- \frac{\mathfrak{s} - \mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \cdot \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \sin\psi + \frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0} - \mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} \operatorname{tg}\omega + \frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*}. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon_2 &+ \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0} - \mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} - \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} + \frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} \\ &+ \frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}_0} - \mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0} - \mathfrak{t}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} + \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} \cdot \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} \cdot \frac{\mathfrak{e} - \mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \\ &+ \frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^{*2}} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0} - \mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} - \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} (\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\omega) \\ &- 2\frac{\mathfrak{a}\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^{*2}} \left[\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} (\operatorname{tg}\psi + \operatorname{tg}\omega) - \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \operatorname{tg}\omega\right] \\ &- 2\frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{f}^*}\varepsilon_2 \operatorname{tg}\omega - \frac{\mathfrak{a}^2}{\mathfrak{f}^{*2}} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} (\operatorname{tg}\psi + \operatorname{tg}\omega) \\ &- \frac{\mathfrak{s} - \mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \sin\psi + \frac{\mathfrak{s}_{\mathfrak{g}_0} - \mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} \sin\psi \\ &- \frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}_0} - \mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0} - \mathfrak{t}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*} \operatorname{tg}\omega - \frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{f}^*} \operatorname{tg}\omega \left(\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}_0} - \mathfrak{t}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} - 2\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0} - \mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*}\right) \\ &- \frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} + \frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{h}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*} + \frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} \cdot \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0} + \mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{*}. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Setzt man diese Ausdrücke in Gleichung (2), § 3 ein, so ergibt sich die Gangunterschiedsgleichung:

$$
\begin{aligned}
2\,\frac{\Delta}{\mathfrak{a}_0} = {} & \left.\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}+\frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*}
+\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{t}_{\mathfrak{b}_0}-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{g}_0}-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\right\}\ \text{Ordnung } \varepsilon^1 \\
& +\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}-\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}-4\,\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\,\varepsilon_2\,\mathrm{tg}\,\omega \\
& +\frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^{*2}}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,(\mathrm{tg}\,\psi-\mathrm{tg}\,\omega) \\
& +4\,\frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^{*2}}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\mathrm{tg}\,\omega-2\,\frac{\mathfrak{a}\,\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^{*2}}\left[\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,(\mathrm{tg}\,\psi+\mathrm{tg}\,\omega)\right. \\
& \left.-\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\mathrm{tg}\,\omega\right]-2\,\frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{f}^*}\,\varepsilon_2\,\mathrm{tg}\,\omega \qquad \text{Ordnung } \varepsilon^{3/2} \\
& -\frac{\mathfrak{a}^2}{\mathfrak{f}^{*2}}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,(\mathrm{tg}\,\psi+\mathrm{tg}\,\omega)+\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\sin\psi \\
& +\frac{\mathfrak{s}_{\mathfrak{g}_0}-\mathfrak{s}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\sin\psi-\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{t}_{\mathfrak{b}_0}-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{g}_0}-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\,\mathrm{tg}\,\omega \\
& -\frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{f}^*}\,\mathrm{tg}\,\omega\left(\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{b}_0}-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*}-2\,\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{b}_0}-\mathfrak{t}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\right) \\
& -\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{b}_0}+\mathfrak{t}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*}+\frac{\mathfrak{t}_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}_0}}{\mathfrak{f}^*} \\
& -\frac{\mathfrak{t}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}_0}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{b}_0}}{\mathfrak{f}^*}.
\end{aligned}
\tag{2 b}
$$

Für eine Linse in Normalstellung erhält man speziell:

$$
\begin{aligned}
2\,\frac{\Delta}{\mathfrak{a}_0} = {} & \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}}\cdot\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}}+\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{b}}}{\mathfrak{f}}+\frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{f}}\cdot\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}}}{\mathfrak{f}} \\
& +\frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}}\,\frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{g}}+\mathfrak{e}'_{\mathfrak{g}}}{\mathfrak{f}}\,\frac{\mathfrak{e}-\mathfrak{e}_{\mathfrak{b}}}{\mathfrak{f}}+(\mathfrak{t}\ldots).
\end{aligned}
$$

Vernachlässigt man die beiden letzten Glieder als klein gegen die anderen, so bleibt der Bratkesche Ausdruck[1]).

e) Einfluß der Erfüllung der Sinusbedingung auf Δ. Aus der eben abgeleiteten Gangunterschiedsgleichung ergibt sich die Antwort auf die Frage, ob die Annahme, daß die Hauptpunkte auf einer Ebene liegen (wobei also die Sinusbedingung nicht erfüllt ist), Anlaß zu den Abweichungen zwischen Experiment und „idealer" Theorie gibt. Es werde nunmehr vorausgesetzt, daß die Sinusbedingung erfüllt ist, also die hinteren Hauptpunkte auf einer Kugel um den hinteren Brennpunkt liegen, ferner, daß das Objektiv frei von

[1]) Bratke, Dissert. Breslau 1922.

Bildwölbung und Koma ist. Gleichung (2 b) vereinfacht sich wie folgt:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\Delta}{\mathfrak{a}_0} = \frac{\mathfrak{a}_0 + 2\,\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^*}\left\{\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\left[1 + 2\,\frac{\mathfrak{h}'' - \mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*}\,\mathrm{tg}\,\psi\right] - \frac{\mathfrak{h}''}{\mathfrak{E}}\cdot\mathrm{tg}\,\psi\right\} \\ + \frac{\mathfrak{s} + \mathfrak{s}_{\mathfrak{a}_0} - 2\,\mathfrak{s}'_{\mathfrak{h}_0}}{\mathfrak{f}^*}\cdot\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\sin\psi.\end{aligned}\right\} \quad (2\,\mathrm{b}')$$

Gleichung (2 b') unterscheidet sich von (2 a) nur durch das letzte Glied, in dem die Größen $\mathfrak{s}$ auftreten. Nimmt man, wie es bei Ableitung der Sinusbedingung[1]) geschieht, vordere und hintere Hauptpunkte als zusammenfallend an, so sind alle Größen $\mathfrak{s} = 0$. Das letzte Glied verschwindet aber auch identisch, wenn man nur voraussetzt, daß $\mathfrak{s}$ unabhängig von der Einfallshöhe ist. Bei Fernrohrobjektiven mit ihrer im Vergleich zur Brennweite geringen Dicke dürfte dies Glied keine Rolle spielen. Bei photographischen Objektiven wäre eine eingehendere allgemeine Untersuchung vonnöten, insbesondere bei Teleobjektiven mit ihren weit auseinanderliegenden Hauptpunkten.

§ 6. Spezialisierung der Theorie: Der einzige Fehler ist Krümmung der Brennfläche.

a) Aufstellung der vereinfachten Gangunterschiedsgleichung. Wie zu erwarten, ist die Gangunterschiedsgleichung in der allgemeinen Form (2 b) nicht diskutabel. Sie läßt sich aber leicht spezialisieren für den Fall, daß man nur einen einzigen Fehler, auf den besonderer Verdacht bestand, als vorhanden annimmt. Es schien nämlich, besonders bei den Fernrohrlinsen, die Länge $\mathfrak{f}^*$ mit wachsendem Drehwinkel ψ ab- anstatt zuzunehmen, was einer Krümmung der Brennfläche entspricht. Da bei den Fernrohrlinsen andererseits die sphärische Aberration für Achsenpunkte bis zu großen Einfallshöhen so gut wie vollständig korrigiert ist, wurde die bei gedrehter Linse ihr entsprechende Koma zunächst einmal vernachlässigt. Die allgemeinen Annahmen des § 5 erfuhren folgende Einschränkungen:

1. Strahlen aller Einfallshöhen haben denselben Brennpunkt, d. h. alle $\mathfrak{e}$ sind gleich, alle $\mathfrak{t} = 0$ (Koma beseitigt).

2. Der Hauptpunktsabstand $\mathfrak{s}$ ist unabhängig von der Einfallshöhe $\mathfrak{h}_0$. Als Linsenfehler bleibt dann nur die Krümmung der Brenn-

[1]) Z. B. Müller-Pouillet 2, 505, 1897.

fläche übrig (Fig. 19). Die Gleichung (2 b) für den Gangunterschied vereinfacht sich wie folgt:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\varDelta}{\mathfrak{a}_0} = \frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^*}\Big\{ \frac{2\,\mathfrak{h}'' + \mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*} + 2\,\frac{\mathfrak{h}''^2}{\mathfrak{f}^{*2}}(\operatorname{tg}\psi + \operatorname{tg}\omega) - 2\,\frac{\mathfrak{a}_0\cdot\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^{*2}}\operatorname{tg}\psi \\ - \frac{\mathfrak{a}^2}{\mathfrak{f}^{*2}}(\operatorname{tg}\psi + \operatorname{tg}\omega)\Big\} - 2\,\frac{\mathfrak{h}'' + \frac{\mathfrak{a}_0}{2}}{\mathfrak{f}^*}\cdot\varepsilon_2\operatorname{tg}\omega.\end{aligned}\right\} \quad (2\,\mathrm{c})$$

Für die ideale Linse ist $\omega = \psi$, die Gleichung geht in (2 a) — siehe § 3 — über.

Man sieht sofort, daß je nach der Größe und dem Vorzeichen von ω das quadratische Glied ganz verschiedene Größe und Richtung haben kann. Für $\omega < -\psi$ und $|\varepsilon_2| < \left|\frac{\mathfrak{e}\,\mathfrak{h}''}{\mathfrak{f}^{*2}}\right|$ (das letztere war bei den Beobachtungen stets erfüllt) ist es positiv, es besteht sonach die Möglichkeit, die Unstimmigkeit zwischen der Theorie für ideale Linsen

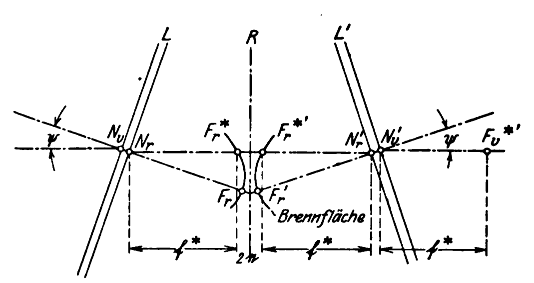


Fig. 19. Linse mit gekrümmter Brennfläche in gedrehter Stellung ($\psi > 0$). Spiegel jenseits der Nullstellung ($\mathfrak{e} > 0$).

und der Beobachtung — siehe § 3 — durch starke Krümmung der Brennfläche zu erklären.

b) Interferenzort, sein Einfluß auf den Gangunterschied $\varDelta$. Wenn man, wie in § 4 für die ideale Linse geschehen, den Einfluß des Interferenzortes auf die Differenz $\mathfrak{h}'' - \mathfrak{g}''$ der Höhen untersucht, in denen die interferierenden Teilstrahlen die Einstellebene ($u = f^*$) schneiden, so erhält man wieder Gleichung (15 a), also denselben Ausdruck wie bei idealer Linse. Daraus läßt sich rückwärts schließen, daß die den Interferenzort festlegende Größe u in erster Näherung von ω unabhängig ist — daher die qualitative Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach der Theorie für ideale Linsen berechneten Entfernungen (Fig. 17). Eine Abhängigkeit der Größe u von den Schnittweitenaberrationen, die

bei photographischen Objektiven auftreten, scheint nach den Beobachtungen dagegen zu bestehen. Auf Grund der Betrachtungen in § 3b über die Nullstellung ist dies verständlich, da bei zonal korrigierten Systemen die Entfernung $\mathfrak{e}$ des Spiegels aus der Nullstellung für die einzelnen Zonen verschieden ist.

Wie früher (§ 4) werde

$$\gamma'' = \frac{\mathfrak{h}'' + \mathfrak{g}''}{2} \quad \text{und} \quad \gamma''' = \gamma'' + \frac{\mathfrak{a}_0}{2}$$

gesetzt, d. h. die mittlere Schnitthöhe der interferierenden Strahlen eingeführt und von der Mitte der Interferenzerscheinung aus gerechnet. Dann ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\Delta}{\mathfrak{a}_0} &= \frac{2\gamma'''.\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^{*2}} + \frac{\mathfrak{a}_0\gamma'''}{\mathfrak{f}^*}\left(\frac{1}{\mathfrak{E}} - \frac{2\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^{*2}}\right)\operatorname{tg}\omega \\ &+ \frac{2\gamma'''^2}{\mathfrak{f}^*}\left[\frac{\mathfrak{e}}{\mathfrak{f}^{*2}}(\operatorname{tg}\psi + \operatorname{tg}\omega) - \frac{1}{\mathfrak{E}}\operatorname{tg}\omega\right] + \frac{\mathfrak{a}_0^2\mathfrak{e}}{2\mathfrak{f}^{*3}}(\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\omega).\end{aligned}\right\} \quad (2\,c')$$

Infolge des von der Höhe γ''' unabhängigen Gliedes fällt der Nullstreifen nicht mehr genau mit der Mitte der Erscheinung, der gemeinsamen Sehne der beiden Irisblendenbilder, zusammen, sondern ist um das Stück $-\frac{\mathfrak{a}_0^2}{4\mathfrak{f}^*}(\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\omega)$ gegen diese verschoben. In den später mitgeteilten Meßreihen ist:

Tabelle 3.

$\mathfrak{a}_0$ mm	$\mathfrak{f}$ mm	ψ_{max}	$\mathfrak{f}^*$ mm	$\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\omega$	$\frac{\mathfrak{a}_0^2}{4\mathfrak{f}^*}(\operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\omega)$ mm
3,74	160	15°	137,5	0,325	0,0083
3,74	340	30°	266,2	0,677	0,0089

Da der engste gemessene Streifenabstand etwa 1/4 mm ist, kommt diese geringe Verschiebung weder für die Bestimmung des Nullstreifens, noch bei der graphischen Darstellung der Gangunterschiedskurven in Betracht. Man kann also im allgemeinen γ''' vom Nullstreifen aus rechnen und dementsprechend das konstante Glied weglassen.

c) Methode der Brennweitenbestimmung aus den Interferenzbildern. Aus der Gangunterschiedsgleichung (2 c') ergibt sich eine einfache Methode zur Bestimmung der Brennweite f^*, ähnlich der von Bratke[1]) für Normalstellung angegebenen. Bei der Spiegelstellung $\mathfrak{e}_1$ herrscht in der Höhe γ''' der Gangunterschied $\Delta(\mathfrak{e}_1, \gamma''')$.

[1]) E. Bratke, ZS. f. Phys. 21, 120, 1924.



Die Differenz zwischen den Gangunterschieden in den Höhen $(+\gamma''')$ und $(-\gamma''')$ ist:

$$\left.\begin{aligned}\vartheta(\mathfrak{e}_1, \gamma''') &= \Delta(\mathfrak{e}_1, +\gamma''') - \Delta(\mathfrak{e}_1, -\gamma''') \\ &= 4\,\mathfrak{a}_0 \cdot \frac{\gamma'''}{\mathfrak{f}^*}\left\{\frac{\mathfrak{e}_1}{\mathfrak{f}^*} + \frac{\mathfrak{a}_0}{2}\left(\frac{1}{\mathfrak{C}} - \frac{2\,\mathfrak{e}_1}{\mathfrak{f}^{*2}}\right)\operatorname{tg}\omega\right\}\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Sie ist gleich einem ganzen oder gebrochenen Vielfachen der benutzten Wellenlänge λ:

$$\vartheta(\mathfrak{e}_1, \gamma''') = m_1 \,.\, \lambda.$$

Ist kein Quellpunkt im Gesichtsfeld, d. h. liegt der Parabelscheitel außerhalb der maximalen Werte von $|\gamma'''|$, so ist m_1 unmittelbar gleich der Zahl der Interferenzstreifen in dem Gebiete zwischen $+\gamma'''$ und $-\gamma'''$. Für eine zweite Spiegelstellung $\mathfrak{e}_2$ erhält man einen entsprechenden Ausdruck:

$$\vartheta(\mathfrak{e}_2, \gamma''') = m_2 \,.\, \lambda.$$

Die Differenz beider ist:

$$\left.\begin{aligned}&\vartheta(\mathfrak{e}_1, \gamma''') - \vartheta(\mathfrak{e}_2, \gamma''') \\ &\quad = 4\,\mathfrak{a}_0 \cdot \frac{\gamma'''}{\mathfrak{f}^*}(\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2)\left(1 - \frac{\mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\omega\right) = (m_1 - m_2) \,.\, \lambda.\end{aligned}\right\} \quad (18\text{a})$$

Durch ein einfaches Näherungsverfahren findet man daraus:

$$\mathfrak{f}^* = 2\sqrt{\frac{\mathfrak{a}_0\,\gamma'''(\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2)}{(m_1 - m_2)\,.\,\lambda}} - \frac{\mathfrak{a}_0}{2}\operatorname{tg}\omega = \mathfrak{f}_0^* - \frac{\mathfrak{a}_0}{2}\operatorname{tg}\omega. \quad (19)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung enthält lauter meßbare Größen. Die Genauigkeit, mit der f^* bestimmt werden kann, erscheint bei geeigneten Versuchsbedingungen hinreichend. Damit $m_1 - m_2$ und $\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2$ möglichst groß, also relativ genau meßbar werden, wählt man zweckmäßig Spiegelstellungen, von denen die eine außerhalb, die andere innerhalb der Nullstellung liegt. Ferner ist $\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2$ zu vergrößern durch Benutzung einer dünnen Platte, die zugleich die Ungenauigkeit in der Bestimmung von γ''' aus den Interferenzbildern verringert und bewirkt, daß das Korrektionsglied $\frac{\mathfrak{a}_0}{2}\operatorname{tg}\omega$ klein wird.

Für $\psi = 0$ verschwindet das Korrektionsglied, der Abstand der äquidistanten Streifen ist $i = \frac{2\,\gamma'''}{m}$ und durch eine kleine Umformung erhält man:

$$\mathfrak{f}^* = \mathfrak{f} = \sqrt{\frac{2\,\mathfrak{a}_0}{\lambda} \cdot (\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2) \cdot \frac{1}{\frac{1}{i_1} - \frac{1}{i_2}}}.$$

d) Bestimmung der Spiegelentfernung $\mathfrak{e}$ aus den Interferenzbildern. Zur Bestimmung der Brennweite $\mathfrak{f}^*$ braucht man nur die Differenz der Spiegelstellungen zu kennen. Zum Vergleich der Theorie mit den Beobachtungen ist die Kenntnis der Größen $\mathfrak{e}$ selbst erforderlich. Ihre Bestimmung aus den Interferenzbildern bzw. den aus ihnen gefundenen Gangunterschiedskurven ist etwas umständlicher als bei Normalstellung. Zweckmäßig geht man wieder von Gleichung (18) für $\vartheta(\mathfrak{e}, \gamma''')$ aus. Es ist, wenn man

$$-\frac{\mathfrak{a}_0}{\mathfrak{f}^*}\operatorname{tg}\omega = \alpha; \quad -\frac{\mathfrak{a}_0}{2}\cdot\frac{\mathfrak{f}^*}{\mathfrak{G}}\operatorname{tg}\omega = \beta$$

setzt,

$$\mathfrak{e}_1 = \frac{\beta}{1+\alpha} + (\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2)\frac{\vartheta(\mathfrak{e}_1, \gamma''')}{\vartheta(\mathfrak{e}_1, \gamma''') - \vartheta(\mathfrak{e}_2, \gamma''')}.$$

Da α und β beides kleine Größen sind, kann man α vernachlässigen und erhält:

$$\mathfrak{e}_1 = \mathfrak{e}_1' + \beta; \quad \mathfrak{e}_1' = (\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2)\cdot\frac{\vartheta(\mathfrak{e}_1, \gamma''')}{\vartheta(\mathfrak{e}_1, \gamma''') - \vartheta(\mathfrak{e}_2, \gamma''')}.$$

Diese Gleichungen enthalten wieder nur meßbare Größen. Für Normalstellung ist $\omega = 0$, $\beta = 0$, $\mathfrak{e}_1 = \mathfrak{e}_1' = (\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2)\cdot\frac{1/i_1}{1/i_1 - 1/i_2}$.

e) Räumliche Erscheinung. Die von Waetzmann und Bratke[1]) über den räumlichen Strahlenverlauf angestellten Überlegungen lassen sich ohne weiteres auf den Fall der gedrehten Linsen übertragen. Da die Winkel, die die Teilstrahlen mit der Horizontalebene bilden, von der Größenordnung $\varepsilon_{2\,\max}$ sind, haben sie in Gleichung (2c′) keinen größeren Einfluß als die übrigen vernachlässigten Glieder. Unter der Voraussetzung, daß die Sagittalbüschel denselben Brennpunkt haben wie die Meridionalbüschel, die Linse L also frei von Astigmatismus ist — eine Annahme, die für die Ableitung des Gangunterschiedes in der Horizontalebene nicht notwendig ist —, stellt Gleichung (2c′) auch den räumlichen Strahlenverlauf dar, d. h. zeigt die Linse weder Koma noch Astigmatismus, so muß die Interferenzerscheinung unbeschadet etwa vorhandener Bildwölbung aus parallelen senkrechten Streifen bestehen.

Wird umgekehrt der Gangunterschied in der Horizontalebene durch Gleichung (2c′) dargestellt, ist also die Koma beseitigt, so deutet eine Krümmung der Interferenzkurven auf Astigmatismus.

---

[1]) E. Bratke u. E. Waetzmann, a. a. O.

Doch wurde auf diese Frage bisher nicht näher eingegangen, da in der vorliegenden Arbeit zunächst die allgemeinen grundsätzlichen Gesichtspunkte im Vordergrund bleiben mußten.

§ 7. Quantitative Beobachtungen zum Vergleich mit dem theoretisch untersuchten Spezialfalle.

a) Versuchsbedingungen und Meßverfahren. Zum Vergleich mit der oben abgeleiteten Theorie dienten Messungen an zwei in bezug auf die sphärische Aberration für Achsenpunkte sehr gut korrigierten Zielfernrohrobjektiven mit den Brennweiten $f = 160$ mm und $f = 340$ mm. Die Entfernung des Beobachtungsapparates vom Interferenzbild betrug rund 1100 mm. Die benutzte planparallele Platte war die von der Firma Goerz gelieferte, für die $\mathfrak{a}_0 = 3{,}74$ mm ist. Die Bestimmung von $\mathfrak{a}_0$ erfolgte durch direkte Messung der Parallelverschiebung eines sehr feinen Kratzstriches auf einer unbelichtet entwickelten photographischen Platte unter dem Mikroskop. Das Beobachtungsobjektiv hatte $f = 485$ mm Brennweite. Da die zwischen Vorder- und Hinterlinse befindliche Irisblende zu groß war, wurde eine Revolverblende vorgeschaltet und bei möglichst kleiner Blendenöffnung (6 mm Durchmesser bei $f = 160$ mm und 3 mm Durchmesser bei $f = 340$ mm) photographiert. Die Irisblende I_1 wurde möglichst genau in den jeweiligen Brennpunkt F^* der meridionalen Strahlen gebracht und so klein gestellt, daß sie bestimmt alle Bildränder begrenzte.

Die zur Ausmessung bestimmten Aufnahmen wurden mit der Hg-Linie λ 435 auf Hauff- bzw. Perutz-Extrarapidplatten gemacht, die im Violetten empfindlicher sind als die früher benutzten Hauff-Ultrarapidplatten. Die Belichtungsdauer betrug bei $f = 160$ mm bis zu $2^1/_2$ Stunden (bei weiterer Verkleinerung der Blende des Beobachtungsapparates und entsprechender Verlängerung der Belichtungsdauer gelang es infolge des Wanderns der Interferenzstreifen überhaupt nicht mehr, Interferenzbilder auf der Platte zu erhalten), bei $f = 340$ mm höchstens 8 min. Der Unterschied rührt hauptsächlich von der schlechten Spiegelversilberung im ersten Falle her. Günstig wirkte auch die kleinere Brennweite der Kondensorlinse, die bei der zweiten Meßreihe zur Verfügung stand, sowie das etwas hellere, trotzdem schärfere Filter (Flüssigkeits- statt Gelatinefilter). Die zweite Reihe ist auch insofern sauberer, als dazu der neue Linsenhalter benutzt werden konnte, der eine leichtere Justierung und genauere Ablesung des Drehwinkels gestattet (siehe § 2).

Bei der Ausmessung wurden die Aufnahmen unter dem Mikroskop mittels Mikrometerschraube verschoben. Jede Platte wurde dreimal ($f = 160$ mm) bzw. zweimal ($f = 340$ mm) durchgemessen und über die Ablesungen gemittelt. Um die wahre Größe des Interferenzbildes zu bekommen, wurden die praktisch kreisförmigen Bilder der Irisblende I_1 ausgemessen und gemittelt. Die wahre Öffnung der Irisblende wurde mittels Schublehre festgestellt.

b) Brennweitenbestimmung. Die nächste Aufgabe war die Bestimmung der Brennweite f^*. Um von den zufälligen Ablesefehlern in der Höhe γ''' unabhängig zu sein, wurde wieder ein Mittelungsverfahren angewandt. Durch Interpolation wurde der Gangunterschied in den Höhen $\gamma''' = \pm 0{,}25$ mm, $\pm 0{,}50$ mm usw. festgestellt.

$$m_1 = \frac{\vartheta(e_1, \gamma''')}{\lambda} = \frac{\Delta(+\gamma''')}{\lambda} - \frac{\Delta(-\gamma''')}{\lambda}$$

muß theoretisch proportional γ''' sein. Für kleines γ''' sind die Schwankungen infolge der Ablesefehler naturgemäß sehr groß, bei großen Höhen hinwiederum werden durch Einfluß von Koma systematische Abweichungen auftreten. Untersucht man den Gang von $\frac{\vartheta(e_1, \gamma''')}{\lambda \cdot \gamma'''}$ mit γ''', so kann man leicht feststellen, bis zu welchem γ''' man hinaufgehen darf. Um die zufälligen Fehler zu eliminieren, wurde das Gewicht von $\frac{\vartheta(e_1, \gamma''')}{\lambda}$ gleich γ''' gesetzt und der Mittelwert bis zur Höhe $\gamma'''_{\max}$ gebildet.

Dieses etwas langwierige Verfahren wurde später durch ein anderes ersetzt. Bei parabolischem Verlaufe der Gangunterschiedskurve ist:

$$\left.\frac{\vartheta(e_1, \gamma''')}{\lambda}\right| = \frac{2}{\gamma'''^2_{\max}} \cdot \int_0^{\gamma'''_{\max}} \frac{\vartheta(e_1, \gamma''')}{\lambda} \cdot d\gamma''' = \frac{2}{\gamma'''^2_{\max}} \int_{-\gamma'''_{\max}}^{+\gamma'''_{\max}} \left|\frac{\Delta(\gamma''')}{\lambda}\right| \cdot d\gamma'''.$$

Das Integral stellt den Inhalt der Fläche dar, die die Kurve mit der γ'''-Achse einschließt. Da man beim Ausmessen nun nicht $\Delta(\gamma''')$, sondern $\gamma'''(\Delta)$ bestimmt, ist es einfacher, umgekehrt zu integrieren. Die Integration erfolgt mechanisch durch Summenbildung, wobei $d\Delta = \lambda$ ist. Interpolation ist nur noch an den Endstellen $\pm \gamma'''_{\max}$ notwendig. Befinden sich innerhalb $\pm \gamma'''_{\max}$ die letzten Inter-

ferenzstreifen n_1 bei $\gamma''' = c_1$; n_2 bei $\gamma''' = -c_2$; die nächsten außerhalb bei $\gamma''' = c_1 + dc_1$ und $\gamma''' = -(c_2 + dc_2)$, so ist

$$\int\limits_{-\gamma'''_{\max}}^{+\gamma'''_{\max}} \frac{|\Delta(\gamma''')|}{\lambda} \cdot d\gamma''' = n_1 \cdot c_1 + n_2 \cdot c_2 - \sum_{n=-n_2}^{+n_1} \gamma'''(n) - \frac{c_1 + c_2}{2}$$
$$+ \frac{1}{2}\left\{(\gamma'''_{\max} - c_1)\left(\frac{|\Delta(\gamma'''_{\max})|}{\lambda} - n_1\right) + (\gamma'''_{\max} - c_2)\left(\frac{|\Delta(-\gamma'''_{\max})|}{\lambda} - n_2\right)\right\}.$$

Diese Berechnung ist sehr schnell und einfach auszuführen, wenn man einmal $\gamma'''_{\max}$ bestimmt hat. Meist wurden vier Platten, je zwei Spiegelstellungen außerhalb und innerhalb der Nullstellung entsprechend, der Berechnung von f_0^* zugrunde gelegt. Indem man dies in verschiedener Weise kombiniert, erhält man für f_0^* vier Werte. Bei der zweiten Meßreihe betrugen die maximalen Abweichungen vom Mittel nur einmal (bei $\psi = 30^0$) 1,2 Prom., sonst weniger als 1 Prom. Bei der ersten war die Genauigkeit geringer, was teils durch die lange Belichtungszeit und die damit verbundene Unschärfe der Interferenzstreifen, teils durch die kleinere Brennweite bedingt ist, denn diese gestattet bei gleich dicker Platte eine kleinere Spiegelverschiebung $\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2$, die mit gleicher absoluter, aber geringerer relativer Genauigkeit abzulesen ist.

c) Brennpunktskurve, Bestimmung von ω. Aus den berechneten Werten f_0^* wurde jetzt eine angenäherte Brennpunktsfläche so konstruiert, daß von dem als fest angenommenen Knotenpunkt N_r aus in den Richtungen $\psi = 0^0$, 5^0, 10^0 usw. die zugehörigen Längen f_0^* aufgetragen wurden. Anfänglich diente zur Bestimmung der Winkel $\omega(\psi)$ die bekannte Konstruktion der Normalen zu der Brennpunktskurve mittels eines Spiegels, der so anzulegen ist, daß die Kurve und ihr Spiegelbild keinen Knick miteinander bilden. Bessere Werte erhält man durch Rechnung, indem man als Tangentenrichtung das Mittel aus den beiden von einem Punkt nach den beiden Nachbarpunkten gehenden Sehnen nimmt. Da die Entfernung der Punkte voneinander nicht sehr verschieden ist, kommen die hierbei gemachten systematischen Fehler gegenüber den zufälligen bei der graphischen Konstruktion kaum in Betracht.

Mit Hilfe von ω berechnet man die Korrektionsglieder, findet f^* und kann nun ω noch einmal genauer bestimmen. Für f^* selbst macht die Änderung von ω aber nichts mehr aus. Fig. 20 zeigt die unter Annahme eines festen Knotenpunktes N konstruierte Brennpunktskurve von $\mathfrak{f} = 340$ mm. Man sieht die außerordentlich starke Krümmung derselben: überall ist $\omega < -\psi$.

Aus Gleichung (2 c') geht hervor, daß in diesem Falle für Linsen ohne Koma bei positivem Drehwinkel ψ das in γ''' quadratische Glied im Gangunterschiede Δ nach der Theorie positiv ist, solange die Spiegelentfernung $\mathfrak{e} < \frac{\mathfrak{f}^{*2} . \operatorname{tg} \omega}{\mathfrak{E} (\operatorname{tg} \psi + \operatorname{tg} \omega)}$. Diese Bedingung war bei den Versuchen stets erfüllt. Rein qualitativ bestätigt sich also die in § 6 ausgesprochene Vermutung, daß die in § 3 festgestellte Unstimmigkeit

Tabelle 4. Zielfernrohrobjektiv $f \sim 340$ mm. $\lambda = 435\ m\mu$.

ψ Grad	f_0^* mm	f^* mm	ω Grad
0	343,0	343,0	0
5	339,1	339,6	— 11,97
10	329,6	330,5	— 23,68
15	312,8	314,1	— 34,50
20	290,9	292,7	— 43,06
25	264,1	266,3	— 48,83
30	236,4	∼ 239,0	—

zwischen „idealer“ Theorie und Beobachtung — entgegengesetztes Vorzeichen des in γ''' quadratischen Gliedes — auf Bildwölbung zurückzuführen ist. Die in § 6 aufgestellte Theorie liefert ein dem Vorzeichen nach mit der Beobachtung übereinstimmendes Glied. Ob auch die Größe des Gliedes in ihrer Abhängigkeit von der Spiegelstellung richtig wiedergegeben wird, muß eine eingehendere Untersuchung lehren.

d) Beobachtete und berechnete Gangunterschiedskurven. Um auch quantitativ die Gangunterschiedsgleichung zu prüfen, hat man nach der in § 5 angegebenen Weise zunächst das jeder Spiegelstellung entsprechende $\mathfrak{e}$ festzustellen. Jetzt kennt man alle in der Gangunterschiedsgleichung auftretenden Größen und kann Theorie und Experiment vergleichen. Von den zahlreichen hierher gehörigen Kurvenblättern seien Fig. 21 bis 23 (Kbl. 11 bis 13) als Beispiel gegeben.

Die Tangenten im Schnittpunkte $\gamma''' = 0$ sind gestrichelt, die theoretischen Gangunterschiedsparabeln ausgezogen, die beobachteten Werte durch Kreise angegeben. Die Übereinstimmung ist angesichts der gemachten Vernachlässigungen recht gut. Der Verlauf wird auch in der Nähe der Nullstellung, wo etwaige Koma von merkbarem Einflusse sein muß, richtig wiedergegeben.

Immerhin sieht man deutlich, daß die Krümmung der theoretischen Kurven fast überall stärker ist als bei den Beobachtungen,

*

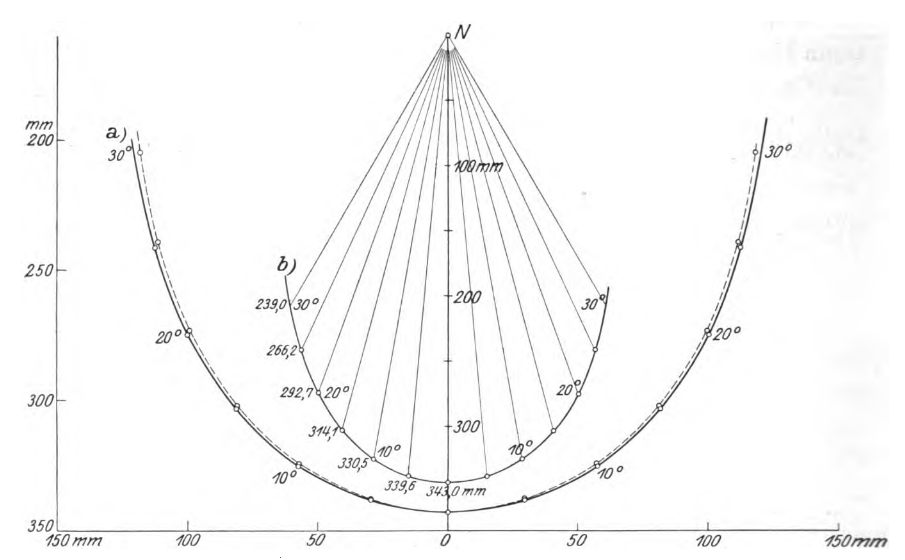


Fig. 20. Reihe XXVIII. Brennfläche der meridionalen Büschel. Zielfernrohrlinse $f = 340$ mm. Linsendurchmesser 50 mm. $\lambda = 435\ m\mu$.

a) $^2/_5$ der wahren Größe. - - - f_0^* N = Linsenknotenpunkt.
b) $^1/_5$ „ „ „ —— f^*

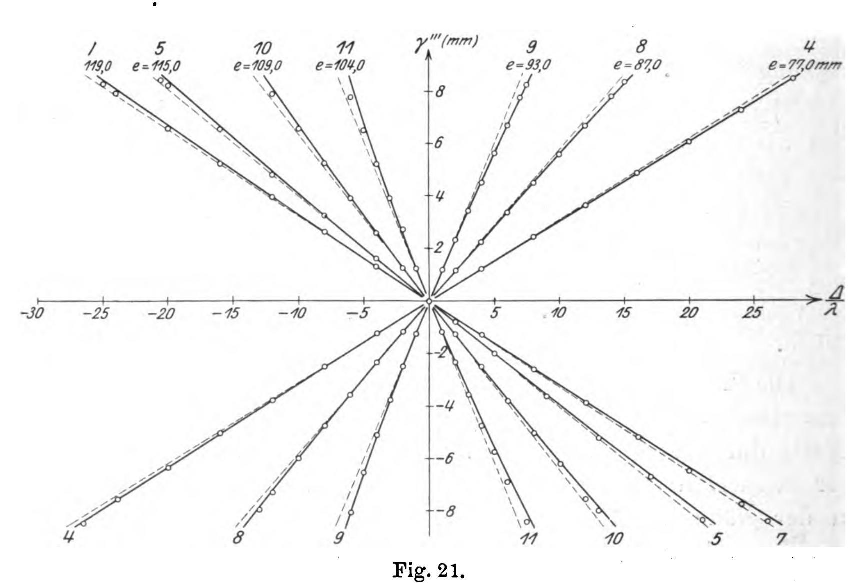


Fig. 21.

Reihe XXVIII b. Gangunterschiedskurven. Zielfernrohrlinse $f \sim 340$ mm. $\mathfrak{a}_0 = 3{,}74$ mm. $\lambda = 435\ m\mu$. $\psi = 5^0$.

d. h. daß das in γ''' quadratische Glied zu groß ist. Für positives e, Spiegel außerhalb der Nullstellung, ist die Übereinstimmung besser. Die Abweichungen verschwinden nicht bei großen negativen Werten von e, wie man zunächst vielleicht erwarten könnte, da für Normalstellung hier der Einfluß der sphärischen Aberration ebenso wie für

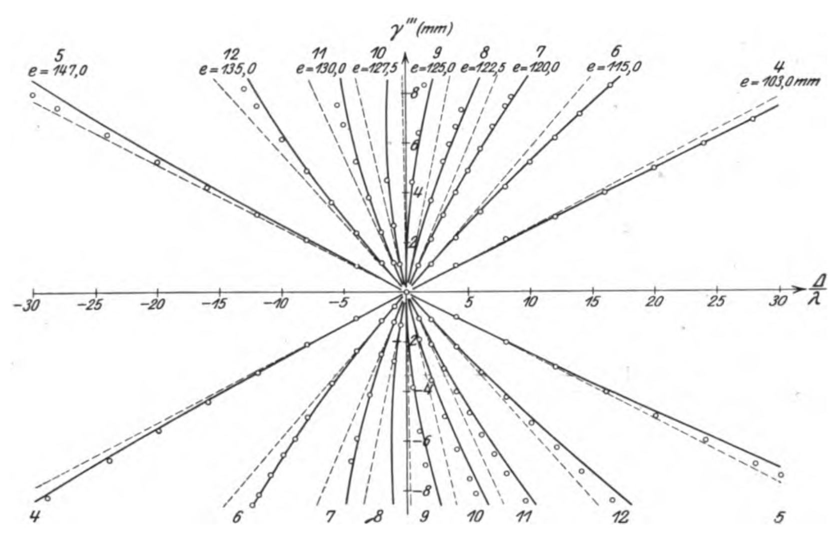


Fig. 22. Reihe XXVIII d. Gangunterschiedskurven. $\psi = 15^0$.

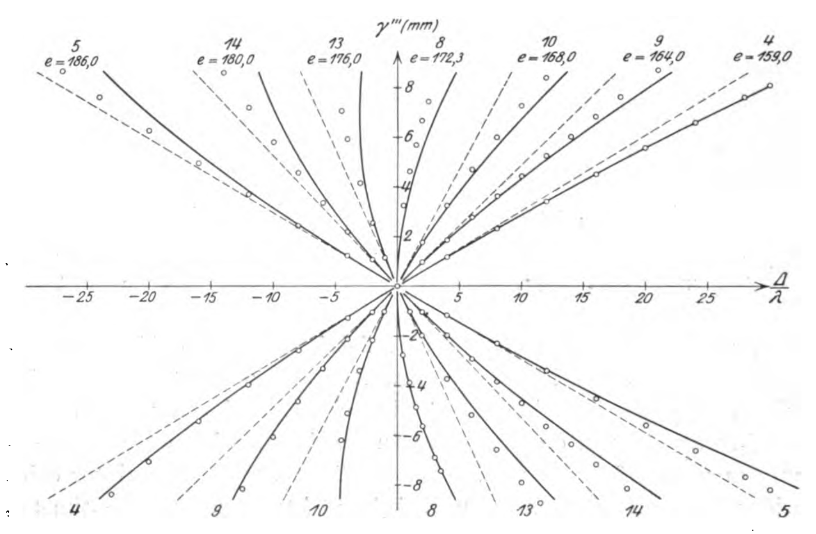


Fig. 23. Reihe XXVIII f. Gangunterschiedskurven. $\psi = 25^0$.

großes positives e immer kleiner wird. Als Grund der Abweichungen ist anzunehmen:

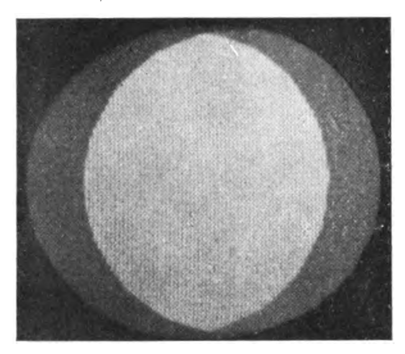
1. Koma.

2. Einfluß der Glieder von der Ordnung ε^2, die nach den Untersuchungen von **Waetzmann** und **Bratke** um so mehr verschwinden, je weiter der Spiegel von der Linse entfernt ist.

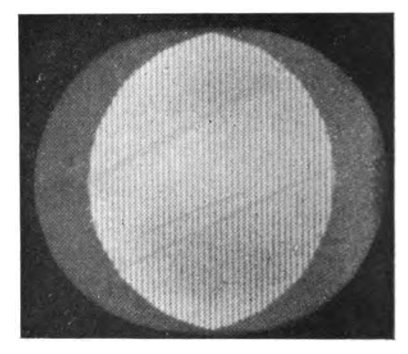
3. Falsche Bestimmung von ω dadurch, daß der Knotenpunkt als festliegend für alle Winkel ψ angenommen, also die Verzeichnung vernachlässigt ist.

e) **Räumliche Erscheinung.** Fig. 10 und 24 zeigen eine Anzahl der zur Messung benutzten Aufnahmen von $f = 340$ mm.

Die Krümmung der Interferenzkurven (Fig. 10) kann nicht nur von den etwa in der Gleichung (2 c′) vernachlässigten Gliedern — Einfluß von Koma oder von Gliedern der Ordnung ε^2 — herrühren, sondern ist hauptsächlich auf Astigmatismus zurückzuführen, der bei diesem Objektiv beträchtliche Werte besitzt. Man kann das leicht feststellen, wenn man die Irisblende I_1 verkleinert und einmal in den Brennpunkt der Meridionalstrahlen stellt, dann werden der rechte und



a) $e = 75{,}0$ mm.



b) $e = 115{,}0$ mm.

Fig. 24. Reihe XXVIII. Zielfernrohrobjektiv $f \sim 340$ mm. $\mathfrak{a}_0 = 3{,}74$ mm. $\lambda = 435\ m\mu$. $J_1 = 21{,}3$ mm Durchmesser. $\mathfrak{E} \sim 1100$ mm. $\psi = 5^0$.

der linke Rand des am Spiegel R reflektierten Blendenbildes mit I_1 zusammenfallen, und hernach in den Brennpunkt der Sagittalstrahlen bringt, dann gilt das Gesagte für den oberen und den unteren Rand von I_1, während von den anderen Rändern in der Ebene der Blende I_1 nur ein unscharfes und verwaschenes Bild entsteht. Der Unterschied beider Blendenstellungen betrug bei $f = 340$ mm mehrere Zentimeter, ist aber nicht genauer gemessen.

Zusammenfassung. Die Fragestellung lautete: Inwieweit läßt sich die Waetzmann-Bratkesche Interferenzmethode auf die Untersuchung von Linsenfehlern für schiefe Büschel ausdehnen?

1. Es wurden die Interferenzbilder für verschiedene Typen von Objektiven bei gedrehter Linse untersucht. Die für den Korrektionszustand eines Objektivs charakteristischen Formen der Interferenzkurven der Normalstellung bleiben erhalten, werden aber unsymmetrisch verzerrt. Für Objektive, die in Normalstellung senkrechte äquidistante Streifen zeigen, bei denen also die sphärische Aberration für Achsenpunkte gut korrigiert ist, krümmen sich die Interferenzkurven, und der Kurvenabstand nimmt von dem einen Bildrande zum andern hin zu (§ 2).

2. Es wurde die Theorie der Interferenzerscheinung für schiefe Büschel zunächst bei idealer Abbildung, sodann bei nicht idealer Abbildung unter möglichst allgemeinen Annahmen über die Linsenfehler aufgestellt (§ 3 und 5).

3. Die Theorie wurde auf den Fall spezialisiert, daß der einzige Linsenfehler die Wölbung der Brennfläche ist, eine Annahme, die für einige Fernrohrobjektive durch die Beobachtungen nahegelegt worden war (§ 6).

4. Der Vergleich mit dem Experimente zeigte, daß sich aus den Interferenzbildern tatsächlich Schlüsse auf die Linsenfehler (Bildwölbung, Astigmatismus, Koma) ziehen lassen. Insbesondere wurde bei zwei Fernrohrobjektiven durch Festlegung der Bildkrümmung auch quantitative Übereinstimmung mit der Theorie erzielt. Es erscheint erfolgversprechend, in den eingeschlagenen Richtungen weiterzuarbeiten (§ 7).

5. Im Verfolg der Arbeit ergab sich ein Verfahren, die Brennweiten für schiefe Büschel zu bestimmen (§ 6 und 7).

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Waetzmann im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Für wohlwollende Unterstützung und fördernde Ratschläge möchte ich Herrn Geheimrat Professor Dr. Lummer und Herrn Professor Dr. Waetzmann meinen besten Dank aussprechen.

Die Mittel zur Beschaffung der in § 2 erwähnten planparallelen Platten wurden von der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt. Die Firmen C. Zeiss, Jena, und C. P. Goerz, Berlin-Friedenau, haben die Arbeit durch leihweise Überlassung von Objektiven unterstützt.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, 26. November 1923.

Kristallsymmetrie und Reststrahlen[1]).

Von C. J. Brester in Utrecht.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1924.)

Es wird untersucht, wie die Eigenschwingungen eines physikalischen Punktsystems, zusammengesetzt aus einer endlichen Anzahl elektrisch geladener Partikel, von den Symmetrieeigenschaften abhängen. Es wird angegeben, wie man die Ergebnisse auch für unendliche Kristallgitter verwerten kann. Durch Vergleich mit den Messungen der Reststrahlen verschiedener Kristalle gelangt man zu einer Bestätigung der Theorie.

Einleitung. Die Messung des Reflexionsvermögens verschiedener Kristalle für ultrarote Strahlung ist schon mehrfach Gegenstand eingehender experimenteller Forschung gewesen. Wenn man für einen bestimmten Kristall das Reflexionsvermögen als Funktion der Frequenz der auffallenden Strahlung graphisch darstellt, so erhält man in den meisten Fällen eine Kurve, die verschiedene charakteristische Reflexionsmaxima aufweist. Auf Grund dieser Eigenschaft kann man bekanntlich die zugehörigen Strahlen durch wiederholte Reflexion aus der Gesamtstrahlung aussondern und in dieser Weise ziemlich homogene, ultrarote Strahlen erhalten, die man Reststrahlen nennt. Das Auftreten der Reflexionsmaxima wird nach der heutigen Vorstellung über den Kristallbau sehr einfach erklärt. Denn ein Kristall ist ein Ionengitter, das nach der von M. Born[2]) ausgebildeten Theorie eine bestimmte Anzahl von Eigenschwingungen ausführen kann. Ist die Frequenz der auffallenden Strahlung derjenigen einer solchen Eigenschwingung annähernd gleich, so kann in gewissen Fällen Resonanz eintreten, wodurch eine besonders starke Reflexion der betreffenden Strahlung verursacht wird. Nach dieser Theorie wird also das Problem der Reststrahlen auf die Frage nach den Eigenschwingungen der Ionengitter zurückgeführt. Umgekehrt kann man aber nicht sagen, daß jede Eigenschwingung des Gitters ein Reflexionsmaximum für gleichfrequente Strahlung ergibt. Wenn wir nämlich die Strahlung als homogenes, elektrisches Wechselfeld auffassen[3]), so kann

---

[1]) Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus meiner kürzlich erschienenen, in Göttingen gefertigten Dissertation (Utrecht 1923).

[2]) M. Born, ZS. f. Phys. 7, 217, 1921; 8, 390, 1922; Enzykl. d. Math.-W. V, 25: Atomtheorie des festen Zustandes.

[3]) Homogen, weil die Wellenlängen immer etwa 10^3- bis 10^5 mal so groß sind als die Entfernungen benachbarter Ionen, und elektrisch, weil bekanntlich das magnetische Wechselfeld praktisch keinen Einfluß hat.

offenbar nur dann Resonanz eintreten, wenn bei der betreffenden Eigenschwingung ein elektrisches Moment auftritt mit einer von Null verschiedenen Komponente in der Richtung des Feldes. Wenn also der elektrische Vektor der einfallenden, polarisierten Strahlung senkrecht steht zum Vektor des bei einer Eigenschwingung auftretenden elektrischen Moments, oder wenn der letztere Null ist, so tritt kein Reflexionsmaximum auf. Ist das Moment Null, so nennen wir die zugehörige Eigenschwingung inaktiv, ist es von Null verschieden, so heißt die Schwingung aktiv.

Aus dem Obenstehenden ist ersichtlich, daß in der Theorie der Reststrahlen das elektrische Moment der Eigenschwingungen eine besonders wichtige Rolle spielt. Um dieses zu bestimmen, muß man aber die Schwingungsformen kennen, d. h. man muß wissen, in welcher Weise die Ionen im Gitter gegeneinander schwingen. Nun wird sich zeigen, daß diese Schwingungsformen eng mit den Symmetrieeigenschaften des Kristalles zusammenhängen.

Die erste und wichtigste Aufgabe für eine Theorie der Reststrahlen ist also die folgende: Für jedes Raumgitter mit beliebigen Symmetrieeigenschaften die Schwingungsformen zu bestimmen, sowie die Anzahl optisch-aktiver und -inaktiver Schwingungen und die Richtung des dabei auftretenden elektrischen Moments. Die vorliegende Arbeit bezweckt, die Lösung dieser Aufgabe allgemein anzugeben.

Nun gibt es bekanntlich nach Schönflies [1]) 230 bezüglich ihrer Symmetrieeigenschaften verschiedene Raumgitter [2]); jede Symmetrieart ist durch eine der 230 räumlichen Gruppen von Deckoperationen definiert. Es wäre wohl eine sehr mühsame Arbeit, für jede dieser Symmetriearten die obenerwähnte Aufgabe zu lösen. Glücklicherweise läßt sich die Sache erheblich vereinfachen; durch das „Gesetz des Isomorphismus der räumlichen Gruppen mit den Punktgruppen“ [3]) wird nämlich eine interessante Beziehung zwischen diesen 230 Symmetriearten und den 32 gewöhnlichen Symmetriegruppen, die die 32 Kristallklassen bestimmen, ausgesprochen. Es wird sich nun herausstellen, daß merkwürdigerweise auch für das mechanische Problem, mit dem wir uns jetzt beschäftigen, dieses rein geometrische Gesetz von prinzipieller Bedeutung ist. Dieses Resultat vorwegnehmend, wollen wir zunächst die Theorie entwickeln für endliche Punktsysteme,

---

[1]) A. Schönflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur.

[2]) Wenn wir von einem Kristall als Raumgitter sprechen, werden wir ihn uns immer nach allen Richtungen unendlich ausgedehnt denken.

[3]) Siehe z. B. A. Schönflies, l. c., S. 364.



die eine der 32 Punktgruppen zulassen [1]), und nachher eine Methode angeben, die die dabei gefundenen Resultate für die unendlichen Raumgitter zu verwerten ermöglicht.

§ 1. **Endliche Punktsysteme mit einer p-zähligen Symmetrieachse.** Wir werden uns jetzt beschränken auf den methodisch wichtigen Fall, wo das Punktsystem die Operationen einer zyklischen Gruppe C_p zuläßt [2]). Kristallographisch haben nur die Gruppen mit den Werten $p = 1, 2, 3, 4$ und 6 Bedeutung, aber in den Rechnungen werden wir p allgemein als beliebige ganze, positive Zahl annehmen. Nur werden wir den Fall $p = 1$ ausschließen, da eine „einzählige" Symmetrieachse nicht als Symmetrieelement zu betrachten ist.

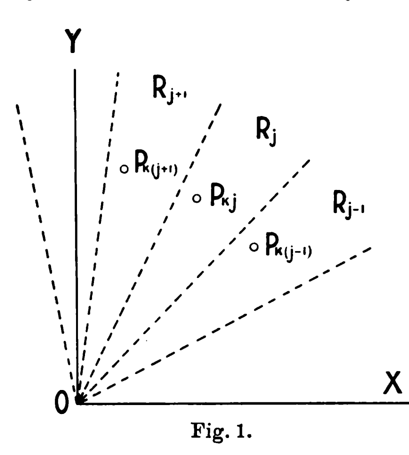


Fig. 1.

Wir denken uns nun ein Punktsystem mit einer p-zähligen Symmetrieachse, die mit der Z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems zusammenfällt. Mittels p Halbebenen durch diese Achse, die gleiche Winkel miteinander bilden, zerlegen wir den ganzen Raum in p gleiche Gebiete, die wir mit $R_1 \ldots R_j \ldots R_p$ bezeichnen ($j = 1, \ldots p$). In jedem Gebiet R_j befinden sich m Punkte P_{kj} ($k = 1, \ldots m$). Die p Punkte $P_{k1} \ldots P_{kj} \ldots P_{kp}$ sind physikalisch identisch und gehen durch Drehungen um $2\pi n/p$ ($n =$ ganze Zahl) um die Z-Achse ineinander über. Auf der Z-Achse liegen schließlich h Punkte $P_{k'}$ ($k' = 1, \ldots h$). Das ganze System ist also zusammengesetzt aus $s = pm + h$ Partikeln; wir nehmen an, daß zwischen diesen Partikeln nur konservative Kräfte wirken, unter deren Einfluß das System in stabilem Gleichgewicht ist. Ein solches System kann bekanntlich $3s$ Eigenschwingungen ausführen. Dabei schwingen die Partikel P_{kj} und $P_{k'}$ mit den Amplituden U_{kj} und $U_{k'}$, deren Komponenten nach den drei Koordinatenrichtungen wir mit U_{kjx}, U_{kjy}, U_{kjz} bzw. $U_{k'x}$, $U_{k'y}$ und $U_{k'z}$ bezeichnen; die Frequenz sei ω. Diese $3s$ Eigenschwingungen werden nun nach der analytischen Mechanik bestimmt durch $3s$ lineare, homogene Gleichungen zwischen

---

[1]) Einen speziellen Fall, nämlich für Systeme, die die Operationen der Vierergruppe zulassen, hat M. Born behandelt (Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 243, 1917). Bei dem Versuch, diese Theorie in bezug auf die Systeme mit der Tetraedergruppe weiterzubilden, hat sich ein Versehen eingeschlichen.

[2]) Die anderen Fälle findet man in der zitierten Dissertation.

den $3s$ Amplitudenkomponenten; die Koeffizienten sind lineare Funktionen von ω^2. Um diese Gleichungen für den Fall der zyklischen Systeme brauchbar zu machen, führen wir zunächst neue Variablen ein, definiert durch:

$$\left.\begin{aligned} V_{kj} &= U_{kjx} + i\,U_{kjy} \\ V_{kj}^* &= U_{kjx} - i\,U_{kjy} \\ W_{kj} &= U_{kjz}, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} V_{k'} &= U_{k'x} + i\,U_{k'y} \\ V_{k'}^* &= U_{k'x} - i\,U_{k'y} \\ W_{k'} &= U_{k'z}. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Es sei nun irgend eine Schwingung mit speziellen Werten V_{kj}, V_{kj}^* usw. möglich. Dann ist auch eine Schwingung möglich — und zwar mit derselben Frequenz —, die aus der vorigen entsteht, wenn man sämtliche Amplitudenvektoren um die Z-Achse dreht um einen Winkel $2\pi/p$. Dadurch bekommt der Punkt P_{kj} die um $2\pi/p$ gedrehte Amplitude des Punktes $P_{k(j-1)}$ usw. Es sind nun durch die Gleichungen (1) und (2) jeder Amplitude U_{kj} ($U_{k'}$) zwei komplexe Zahlen V_{kj} und V_{kj}^* ($V_{k'}$ und $V_{k'}^*$) zugeordnet. Diese kann man in einer komplexen Ebene, die in der Figur zusammenfallend mit der reellen XY-Ebene gezeichnet worden ist, durch zwei vom Nullpunkt ausgehende Vektoren darstellen (die X-Achse ist die reelle, die Y-Achse die imaginäre Achse der komplexen Ebene). Es wird $V_{kj} \parallel U_{kj}$, während V_{kj}^* durch Spiegelung von V_{kj} an der X-Achse entsteht. Wenn nun bei der oben erwähnten Drehung, welche wir mit D_p andeuten, der Punkt P_{kj} die um $2\pi/p$ gedrehte Amplitude des Punktes $P_{k(j-1)}$ bekommt, so hat das auf die Größen V_{kj}, V_{kj}^* und W_{kj} offenbar den Einfluß, daß $V_{kj} \rightarrow \varepsilon_p V_{k(j-1)}$, $V_{kj}^* \rightarrow \varepsilon_p^{-1} V_{k(j-1)}^*$, $W_{kj} \rightarrow W_{k(j-1)}$, wo

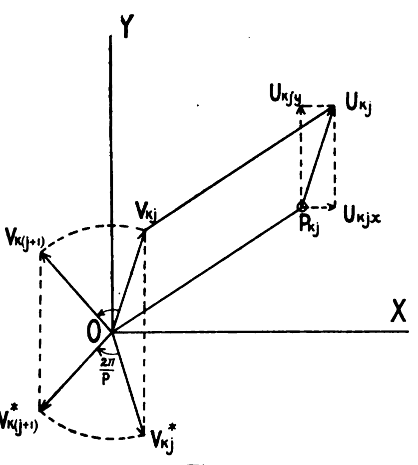


Fig. 2.

$$\varepsilon_p = e^{\frac{2i\pi}{p}},$$

weil bekanntlich in der komplexen Ebene eine Drehung um $2\pi/p$ eine Multiplikation mit ε_p bedeutet. Aus der Figur sieht man deutlich,

daß eine Drehung im positiven Sinne für V_{kj} eine Drehung im negativen Sinne für V_{kj}^* bedeutet, deshalb mußte für V_{kj}^* eine Multiplikation mit ε_p^{-1} vorgenommen werden.

Es soll also das in den Variablen (1) und (2) geschriebene allgemeine Gleichungssystem durch die Eigenschaft der **Invarianz** gegenüber den Substitutionen:

$$V_{kj} \to \varepsilon_p V_{k(j-1)}; \quad V_{kj}^* \to \varepsilon_p^{-1} V_{k(j-1)}^*; \quad W_{kj} \to W_{k(j-1)},$$
$$V_{k'} \to \varepsilon_p V_{k'}; \quad V_{k'}^* \to \varepsilon_p^{-1} V_{k'}^*; \quad W_{k'} \to W_{k'}$$

charakterisiert sein.

Die hieraus hervorgehenden Verhältnisse kann man am besten überblicken, wenn man jetzt wiederum neue Variablen einführt, definiert durch:

$$\left.\begin{aligned} \xi_{kl} &= \sum_{j=1}^{p} V_{kj}\, \varepsilon_p^{j(l-1)}; \quad \eta_{kl} = \sum_{j=1}^{p} V_{kj}^*\, \varepsilon_p^{j(l+1)}; \quad \zeta_{kl} = \sum_{j=1}^{v} W_{kj}\, \varepsilon_p^{jl}, \\ \xi_{k'1} &= V_{k'}; \qquad \eta_{k'(p-1)} = V_{k'}^*; \qquad \zeta_{k'p} = W_{k'}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo der Index l die Werte $1 \ldots p$ durchlaufen soll. Diese $3s = 3(pm + h)$ Variablen sind, wie man leicht nachprüfen kann, so gewählt, daß jede mit dem Index l behaftete Variable bei der Drehung D_p mit ε_p^l multipliziert wird, also bei der allgemeinen Drehung $D_p^{(n)}$ mit ε_p^{nl}. Wir werden das in den Variablen (3) geschriebene allgemeine Gleichungssystem mit S andeuten. Es sei nun irgend eine Gleichung dieses Systems:

$$\sum_k \sum_l \sum_\xi (a_{kl\xi}\, \xi_{kl}) + \sum_{k'} \sum_l \sum_\xi (a_{k'l\xi}\, \xi_{k'l}) = 0. \tag{4}$$

Dabei bedeutet $\sum_\xi$, daß zu jedem Term mit ξ zwei analoge Terme mit η und ζ gehören. Die Gleichung (4) transformiert sich durch die Operation $D_p^{(n)}$ in:

$$\sum_l \varepsilon_p^{nl} \Big\{ \sum_k \sum_\xi a_{kl\xi} \xi_{kl} + \sum_{k'} \sum_\xi a_{k'l\xi} \xi_{k'l} \Big\} = 0. \tag{5}$$

Oder, wenn wir abkürzend setzen:

$$\sum_k \sum_\xi a_{kl\xi} \xi_{kl} + \sum_{k'} \sum_\xi a_{k'l\xi} \xi_{k'l} = A_l, \tag{6}$$

so folgt aus (5):

$$\sum_l \varepsilon_p^{nl} A_l = 0. \tag{7}$$

Für jeden ganzen Wert des Exponenten n soll diese Gleichung mit denen des Systems S verträglich sein. Somit stehen hier p Gleichungen, die durch die Werte $n = 1, \ldots p$ charakterisiert sind. Wir multi-

plizieren die $n$te Gleichung mit $\varepsilon_p^{n(p-l')}$ (wo l' gleich einer der ganzen Zahlen $1, \ldots p$ ist), addieren alle Gleichungen (7), und wir bekommen:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{n=1}^{p} \sum_{l=1}^{p} \varepsilon_p^{nl} \varepsilon_p^{n(p-l')} A_l &= 0, \\ \text{oder} \qquad \sum_{l=1}^{p} A_l \sum_{n=1}^{p} \varepsilon_p^{n(p+l-l')} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Summe nach n ist aber nur von Null verschieden, wenn $l = l'$; in diesem Fall ist sie gleich p. Folglich ergibt die Gleichung (8) das einfache Resultat:

$$A_{l'} \cdot p = 0.$$

Weil l' beliebig ist und dieselben Werte durchläuft wie l, können wir sagen $A_l = 0$, oder mit Rücksicht auf (6):

$$\sum_k \sum_\xi a_{kl\xi} \xi_{kl} + \sum_k \sum_\xi a_{k'l\xi} \xi_{k'l} = 0 \tag{9}$$

für jeden zulässigen Wert von l ($l = 1, \ldots p$). Das bedeutet aber, daß sich die Gleichung (4), von der wir ausgegangen sind, in p Gleichungen spalten läßt, deren jede nur noch die Variablen mit einem bestimmten Index l enthält. Was hier mit der speziellen Gleichung (4) vorgenommen wurde, kann man mit allen Gleichungen des Systems S machen. Jede Gleichung läßt sich spalten, und man bekommt schließlich nur noch Gleichungen vom Typus (9).

Damit sind wir zu dem wichtigen Ergebnis gelangt, daß das System S sich spalten läßt in p Teilsysteme $S_1 \ldots S_l \ldots S_p$ von der Art, daß jedes System S_l nur die Variablen mit dem Index l enthält. Man sieht leicht, daß jedes System S_l aus genau so viel Gleichungen gebildet ist, wie die Anzahl der Variablen mit dem Index l beträgt.

Setzen wir diese Teilsysteme mit den zugehörigen Variablen in einem Schema zusammen, so bekommen wir für $p > 2$:

System	S_1	S_2	S_l	(S_q)
Variablen	$\xi_{k1}\ \eta_{k1}$ $\zeta_{k1}\ \xi_{k'1}$	$\xi_{k2}\ \eta_{k2}$ ζ_{k2}	$\xi_{kl}\ \eta_{kl}$ ζ_{kl}	$\xi_{kq}\ \eta_{kq}$ ζ_{kq}
Anzahl der Variablen	$3m+h$	$3m$	$3m$	$3m$

System	S_{p-l}	S_{p-2}	S_{p-1}	S_p
Variablen	$\xi_{k(p-l)}\ \eta_{k(p-l)}$ $\zeta_{k(p-l)}$	$\xi_{k(p-2)}\ \eta_{k(p-2)}$ $\zeta_{k(p-2)}$	$\xi_{k(p-1)}\ \eta_{k(p-1)}$ $\zeta_{k(p-1)}\ \eta_{k'(p-1)}$	$\xi_{kp}\ \eta_{kp}$ $\zeta_{kp}\ \zeta_{k'p}$
Anzahl der Variablen	$3m$	$3m$	$3m+h$	$3m+h$

Dabei bedeutet, für den Fall $p =$ gerade, $q = \frac{1}{2}p$. Für p ungerade tritt das System S_q nicht auf, was durch die Klammern angedeutet worden ist.

Ist $p = 2$, so gibt es in S_1 die $(3m + 2h)$ Variablen ξ_{k1}, η_{k1}, ζ_{k1}, $\xi_{k'1}$ und $\eta_{k'1}$, in S_2 die $(3m + h)$ Variablen ξ_{k2}, η_{k2}, ζ_{k2} und $\zeta_{k'2}$. Den Fall $p = 1$ haben wir von vornherein ausgeschlossen.

Wir bezeichnen die Determinanten der Koeffizienten der Systeme $S_1 \ldots S_l \ldots S_p$ mit $\Delta_1 \ldots \Delta_l \ldots \Delta_p$. Jedes System S_l ergibt nur dann eine von Null verschiedene Lösung für die darin auftretenden Variablen, wenn ω^2 eine Wurzel der Gleichung $\Delta_l = 0$ ist. Ist daher $\omega_1{}^2$ als Wurzel einer bestimmten Gleichung $\Delta_l = 0$ gewählt, so wird dieser Wert im allgemeinen den anderen Gleichungen $\Delta_1 = 0$, $\ldots \Delta_{l-1} = 0$, $\Delta_{l+1} = 0$, $\ldots \Delta_p = 0$ nicht genügen, und daher müssen die Variablen der zugehörigen Systeme S_1, $\ldots S_{l-1}$, S_{l+1}, $\ldots S_p$ gleich Null gesetzt werden. Eine Ausnahme bildet jedoch der Fall, wenn $\omega_1{}^2$ auch eine Wurzel einer der anderen Determinantengleichungen ist. Man sieht daraus, daß es unbedingt nötig ist, die mehrfachen Wurzeln der Systeme S_l zu untersuchen. Diese sind nun auch wirklich vorhanden. Um das einzusehen, bemerken wir, daß, wie man sofort aus den Gleichungen (3) ableiten kann, die in den Systemen $S_1 \ldots S_p$ auftretenden Variablen je zwei zueinander konjugiert sind, nämlich (ξ_{kp}, η_{kp}), (ξ_{kq}, η_{kq}), $(\xi_{kl}, \eta_{k(p-l)})$, $(\zeta_{kl}, \zeta_{k(p-l)})$, $(\xi_{k'1}, \eta_{k'(p-1)})$, während ζ_{kp}, $\zeta_{k'p}$ und ζ_{kq} reell, also zu sich selbst konjugiert sind. Das heißt: es sind jedesmal sämtliche Variablen eines Systems S_l konjugiert zu den Variablen des Systems S_{p-l}; in den Systemen S_p und, wenn vorhanden, S_q, ist jede Variable zu einer Variable desselben Systems konjugiert. Daraus können wir nun weiter schließen, daß auch die Koeffizienten zweier konjugierter Variablen in S_l und S_{p-l} zueinander konjugiert sein müssen. Man kann sich nämlich das Entstehen zweier einander zugeordneter Gleichungen aus S_l und S_{p-l} folgendermaßen denken: Es ist irgend eine Gleichung (α) des ursprünglichen Systems (also geschrieben in den Variablen U_{kjx}, U_{kjy} usw.) mit Hilfe der Beziehungen (1), (2) und (3) auf die neuen Variablen ξ_{kl}, η_{kl} usw. transformiert worden. Da in (α) nur reelle Größen eine Rolle spielen und ξ_{kl} und $\eta_{k(p-l)}$ konjugierte Funktionen sind, so müssen in der transformierten Gleichung (β) die Koeffizienten der Größen ξ_{kl} und $\eta_{k(p-l)}$ konjugiert sein. Aus (β) entstehen aber die Gleichungen der Systeme S_l und S_{p-l} durch einfache Spaltung, ohne jede Änderung der Koeffizienten. Damit ist die obige Behauptung bewiesen. Es sind also die Determinanten Δ_l und Δ_{p-l} aus lauter konjugierten Größen gebildet. Da

diese Größen Funktionen von ω^2 sind, kann man die Gleichungen $\Delta_l = 0$ und $\Delta_{p-l} = 0$ in der folgenden Form schreiben:

$$\Phi(\omega^2) + i\Psi(\omega^2) = 0$$

und
$$\Phi(\omega^2) - i\Psi(\omega^2) = 0,$$

wo Φ und Ψ reelle Funktionen sind. Man weiß aber aus der physikalischen Natur des Problems, daß diesen beiden Gleichungen nur reelle Wurzeln genügen können (weil wir stabiles Gleichgewicht vorausgesetzt haben). Es sei nun ω_1^2 eine Wurzel der ersten Gleichung. Weil ω_1^2, Φ und Ψ reell sind, wird $\Phi(\omega_1^2) = 0$ und $\Psi(\omega_1^2) = 0$. Das heißt aber: ω_1^2 ist auch eine Wurzel der zweiten Gleichung. Die Gleichungen $\Delta_l = 0$ und $\Delta_{p-l} = 0$ haben also dieselben Wurzeln. Damit haben wir verschiedene Doppelwurzeln gefunden. Es gibt noch eine mehrfache (und zwar sechsfache) Wurzel, die zusammenhängt mit der Möglichkeit, das ganze Punktsystem einer beliebigen Translation oder Rotation zu unterwerfen. Es ist aber zweckmäßig, dies erst nachträglich zu berücksichtigen. Wenn wir also vorläufig nur mit den einfachen und Doppelwurzeln rechnen, so können wir jetzt die verschiedenen Lösungen der Systeme $S_1 \ldots S_l \ldots S_p$ angeben. Diese zerfallen im allgemeinen in vier Gruppen:

A. Es ist $\Delta_p = 0$, und sämtliche Variablen aus $S_1 \ldots S_l \ldots S_{p-1}$ verschwinden. Das gibt $(3m + h)$ einfache Frequenzen.

B. (Nur für den Fall $p =$ gerade.) Es ist $\Delta_q = 0$, und es verschwinden die Variablen aus $S_1 \ldots S_{q-1}$, S_{q+1}, $\ldots S_p$. Das gibt $3m$ einfache Frequenzen, wenn $p > 2$, und $(3m + 2h)$ einfache Frequenzen, wenn $p = 2$.

C. (Nur für $p > 2$.) Es ist $\Delta_1 = \Delta_{p-1} = 0$, und es verschwinden die Variablen der Systeme $S_2 \ldots S_{p-2}$, S_p. Das sind $(3m + h)$ Doppelfrequenzen.

D. (Nur für $p > 4$.) Es ist $\Delta_l = \Delta_{p-l} = 0$ (für Werte von l, die nicht gleich 1, $p-1$, p oder q sind), und es verschwinden die Variablen aus $S_1 \ldots S_{l-1}$, S_{l+1}, $\ldots S_{p-l-1}$, S_{p-l+1}, $\ldots S_p$. Das gibt für jedes Wertsystem $(l, p-l)$ $3m$ Doppelfrequenzen.

Wir werden diese verschiedenen Lösungen der Reihe nach betrachten.

A. Wie gesagt, müssen hier die Variablen aus $S_1 \ldots S_{p-1}$ verschwinden. Das gibt $3m(p-1) + 2h$ Bedingungen, nämlich:

$$\xi_{kl} = \eta_{kl} = \zeta_{kl} = 0 \ (l \neq p); \quad \xi_{k'1} = \eta_{k'(p-1)} = 0.$$

Diese sind gleichwertig mit den folgenden Bedingungen:

$$\left.\begin{array}{l} \varepsilon_p^{-1} V_{k1} = \varepsilon_p^{-2} V_{k2} = \ldots = \varepsilon_p^{-j} V_{kj} = \ldots = \varepsilon_p^{-p} V_{kp}\,, \\ \varepsilon_p\; V_{k1}^* = \varepsilon_p^2\; V_{k2}^* = \ldots = \varepsilon_p^j\; V_{kj}^* = \ldots = \varepsilon_p^p\; V_{kp}^*\,, \\ W_{k1} = W_{k2} = \ldots = W_{kj} = \ldots = W_{kp}, \\ V_{k'} = 0;\; V_{k'}^* = 0. \end{array}\right\} \quad (10)$$

Wenn man nämlich aus diesen Gleichungen z. B. die Größe ξ_k berechnet, so findet man unter Berücksichtigung von (3):

$$\xi_{kl} = \sum_{j=1}^{p} \varepsilon_p^{j-p} V_{kp}\, \varepsilon_p^{j(l-1)} = V_{kp} \sum_{j=1}^{p} \varepsilon_p^{jl}.$$

Das ist tatsächlich Null für jeden Wert von l, ausgenommen für $l = p$. Ebenso findet man $\eta_{kl} = 0$ und $\zeta_{kl} = 0$ $(l \neq p)$, genau den erstgenannten Bedingungen entsprechend.

Man kann nun die Gleichungen (10) sehr einfach geometrisch deuten. Weil nämlich $V_{kj} = \varepsilon_p V_{k(j-1)}$, entsteht der Vektor V_{kj} durch eine Drehung D_p aus dem Vektor $V_{k(j-1)}$. Da die Vektoren V_{kj} parallel sind zu den Komponenten senkrecht zur Z-Achse der Amplituden U_{kj}, und da nach (10) die Z-Komponenten dieser Amplituden für je p zusammengehörige Punkte $P_{k1} \ldots P_{kp}$ gleich sind, gilt auch für die Amplituden, daß U_{kj} durch die Drehung D_p aus $U_{k(j-1)}$ entsteht. Man erhält also eine Art Schraubenbewegung. Die Punkte $P_{k'}$ schwingen nach (10) in der Richtung der Z-Achse. Die $(3m + h)$ Schwingungen dieser Art haben die Eigenschaft, daß der Symmetriecharakter des Punktsystems während der ganzen Bewegung erhalten bleibt. Man kann allgemein beweisen, daß es immer solche Schwingungen gibt (wenn $s > 1$).

B. In diesem Falle finden wir die folgenden $3m(p-1) + 3h$ Bedingungen: $\xi_{kl} = \eta_{kl} = \zeta_{kl} = 0$ $(l \neq q)$; $\xi_{k'1} = \eta_{k'(p-1)} = \zeta_{k'p} = 0$ [ist aber $p = 2$, so gibt es nur $(3m + h)$ Bedingungen, nämlich $\xi_{k2} = \eta_{k2} = \zeta_{k2} = \zeta_{k'2} = 0$].

Diese kann man wieder ersetzen durch die folgenden:

$$\left.\begin{array}{l} \varepsilon_p^{-1} V_{k1} = -\varepsilon_p^{-2} V_{k2} = \ldots = -\varepsilon_p^{-p} V_{kp}\,, \\ \varepsilon_p\; V_{k1}^* = -\varepsilon_p\; V_{k2}^* = \ldots = -\varepsilon_p^p\; V_{kp}^*\,, \\ W_{k1} = - W_{k2} = \ldots = - W_{kp}, \\ (V_{k'} = 0;\quad V_{k'}^* = 0);\quad W_{k'} = 0. \end{array}\right\} \quad (11)$$

Die eingeklammerten Bedingungen gelten nur, wenn $p > 2$.

Der Beweis ist leicht, denn berechnet man z. B. ξ_{kl}, so findet man:

$$\xi_{kl} = V_{kp}(-\varepsilon_p^l + \varepsilon_p^{2l} - \cdots + \varepsilon_p^{pl}),$$

und das ist nur von Null verschieden, wenn $l = q = \frac{1}{2}p$. In ähnlicher Weise beweist man auch, daß (11) zu den Bedingungen $\eta_{kl} = \zeta_{kl} = 0$ $(l \neq q)$ führt.

Auch diese Schwingungen B kann man nun geometrisch deuten. Betrachtet man nämlich von p zusammengehörigen Punkten $P_{k1} \ldots P_{kj} \ldots P_{kp}$ diejenigen mit geradem Index j, so sieht man, daß die Symmetrie der Konfiguration dieser Punkte bei der Schwingung erhalten bleibt. Dasselbe gilt für die Punkte mit ungeradem Index j. Die ganze Schwingungsform wird einfach aus dem Fall A abgeleitet, wenn man das Vorzeichen der Amplituden der „ungeraden Punkte" umkehrt. Wenn $p > 2$, so sind die Punkte auf der Z-Achse in Ruhe; ist $p = 2$, so schwingen dieselben senkrecht zur Z-Achse.

C und D. Die Schwingungen müssen in diesen Fällen den folgenden Bedingungen genügen:

$$\left.\begin{array}{l} \xi_{kl'} = \eta_{kl'} = \zeta_{kl'} = 0 \;\; (l' \neq l;\; l' \neq p - l); \\ \zeta_{k'p} = 0. \end{array}\right\} \qquad (12)$$

Für den Fall D kommen noch die $2h$ Bedingungen $\xi_{k'1} = \eta_{k'(p-1)}$ hinzu. Außerdem gilt $\Delta_l = 0$; $\Delta_{p-l} = 0$.

Es sei nun zunächst eine Bemerkung hinsichtlich der Anzahl dieser Gleichungen gemacht. Die Bedingungen (12) ergeben $3m(p-2)+h$ bzw. $3m(p-2)+3h$ Gleichungen. Die Determinantengleichungen $\Delta_l = 0$ und $\Delta_{p-l} = 0$ ergeben $3m+h-1$ bzw. $3m-1$ Bedingungen für die Amplitudenkomponenten, wenn man für ω^2 eine Wurzel der betreffenden Gleichung eingesetzt hat. Die Gesamtzahl der Bestimmungsgleichungen für die $3(pm+h)-1$ Verhältnisse der Amplitudenkomponenten wird daher

$$3m(p-2) + h + 2(3m + h - 1) = 3(pm + h) - 2,$$

bzw.

$$3m(p-2) + 3h + 2(3m - 1) = 3(pm + h) - 2,$$

also immer 1 zu wenig. Die Schwingungsform ist daher nicht bestimmt; zu jeder Doppelfrequenz C oder D gehört eine unendliche Anzahl von Schwingungsformen [1]).

[1]) Nach einem allgemeinen Theorem aus der Determinantentheorie tritt diese Erscheinung immer bei mehrfachen Wurzeln auf. Vgl. Kowalewsky Einführung in die Determinanten-Theorie.

Wir werden nun zeigen, daß man die Gleichungen (12), die diese Schwingungsformen bestimmen, durch die folgenden ersetzen kann:

$$\left.\begin{array}{c}
\dfrac{V_{k1}}{\lambda_{k1}\varepsilon_p^{l+1}+\lambda_{k2}\varepsilon_p^{-l+1}}=\cdots=\dfrac{V_{kj}'}{\lambda_{k1}\varepsilon_p^{j(l+1)}+\lambda_{k2}\varepsilon_p^{j(-l+1)}}=\cdots=\dfrac{V_{kp}}{\lambda_{k1}\varepsilon_p^{p(l+1)}+\lambda_{k2}\varepsilon_p^{-p(l+1)}}\\
\dfrac{V_{k1}^*}{\mu_{k1}\varepsilon_p^{l-1}+\mu_{k2}\varepsilon_p^{-l-1}}=\cdots=\dfrac{V_{kj}^*}{\mu_{k1}\varepsilon_p^{j(l-1)}+\mu_{k2}\varepsilon_p^{j(-l-1)}}=\cdots=\dfrac{V_{kp}^*}{\mu_{k1}\varepsilon_p^{p(l-1)}+\mu_{k2}\varepsilon_p^{p(-l-1)}}\\
\dfrac{W_{k1}}{\nu_{k1}\varepsilon_p^{l}+\nu_{k2}\varepsilon_p^{-l}}=\cdots=\dfrac{W_{kj}}{\nu_{k1}\varepsilon_p^{jl}+\nu_{k2}\varepsilon_p^{-jl}}=\cdots=\dfrac{W_{kp}}{\nu_{k1}\varepsilon_p^{pl}+\nu_{k2}\varepsilon_p^{-pl}}\\
(V_{k'}=0,\ V_{k'}^*=0);\quad W_{k'}=0.
\end{array}\right\}(13)$$

Die eingeklammerten Bedingungen gelten nur für den Fall D. Die Größen λ_{k1}, λ_{k2}, μ_{k1}, μ_{k2}, ν_{k1} und ν_{k2} sind beliebige Parameter. Da es nur auf die Verhältnisse $\lambda_{k1}:\lambda_{k2}$, $\mu_{k1}:\mu_{k2}$ und $\nu_{k1}:\nu_{k2}$ ankommt, gibt es deren im ganzen $3\,m$. Denkt man sich dieselben aus (13) eliminiert, so bleiben noch

$$3\,m(p-1)+h-3\,m\quad=3\,m(p-2)+h$$

bzw.

$$3\,m(p-1)+3\,h-3\,m=3\,m(p-2)+3\,h$$

Gleichungen übrig, in Übereinstimmung mit der Anzahl der Gleichungen (12). Das System (13) ist invariant gegenüber der Substitution $l\longrightarrow p-l$, denn diese bewirkt nur eine Vertauschung der Parameter λ_{k1} und λ_{k2} usw.; werden die letzteren eliminiert, so muß das Ergebnis schließlich dasselbe sein. Die Gleichungen gelten daher immer für ein bestimmtes Wertsystem $(l,\ p-l)$, wie es nach (12) auch sein muß.

Wir berechnen nun z. B. $\xi_{kl'}$ aus (13) und (3):

$$\xi_{kl'}=\sum_{j=1}^{p}V_{kp}\cdot\frac{\lambda_{k1}\varepsilon_p^{j(l+1)}+\lambda_{k2}\varepsilon_p^{j(-l+1)}}{\lambda_{k1}\varepsilon_p^{p(l+1)}+\lambda_{k2}\varepsilon_p^{p(-l+1)}}\cdot\varepsilon_p^{j(l'-1)}$$

$$=\frac{V_{kp}}{\lambda_{k1}+\lambda_{k2}}\Big[\lambda_{k1}\sum_{j=1}^{p}\varepsilon_p^{j(l'+l)}+\lambda_{k2}\sum_{j=1}^{p}\varepsilon_p^{j(l'-l)}\Big].$$

Dies ist tatsächlich immer Null, ausgenommen für $l'=l$ und $l'=p-l$, in Übereinstimmung mit (12). Ebenso kann man zeigen: $\eta_{kl'}=\zeta_{kl'}=0$ $(l'\neq l;\ l'\neq p-l)$. Damit ist aber die Gleichwertigkeit der Gleichungen (12) und (13) bewiesen.

Da es, wie gesagt, zu jeder Doppelwurzel ω^2 unendlich viele Schwingungsformen gibt, ist eine allgemeine einfache geometrische Beschreibung derselben, wie bei den einfachen Schwingungen, nicht möglich. Dazu wäre eine eingehende Besprechung der Gleichungen (13) notwendig; da diese Rechnungen für das Hauptziel: die Bestim-

mung des elektrischen Moments, nicht erforderlich sind, werden wir hier von einer solchen Besprechung absehen.

Das elektrische Moment einer Eigenschwingung wird nun definiert als Vektor M, dessen Komponenten M_x, M_y und M_z gegeben sind durch:

$$\left.\begin{aligned} M_x &= \sum_k \sum_j e_k U_{kjx} + \sum_{k'} e_{k'} U_{k'x}, \\ M_y &= \sum_k \sum_j e_k U_{kjy} + \sum_{k'} e_{k'} U_{k'y}, \\ M_z &= \sum_k \sum_j e_k U_{kjz} + \sum_{k'} e_{k'} U_{k'z}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wenn die elektrischen Ladungen der Partikel P_{kj} durch e_k, die der Partikel $P_{k'}$ durch $e_{k'}$ dargestellt werden. Wir müssen nun diese drei Komponenten für jede der Schwingungen A, B, C und D berechnen. Zu dem Zwecke formen wir (14) mit Hilfe der Gleichungen (1), (2) und (3) um und finden:

$$\left.\begin{aligned} M_x &= \frac{1}{2}\sum_k e_k(\xi_{k1} + \eta_{k(p-1)}) + \frac{1}{2}\sum_{k'} e_{k'}(\xi_{k'1} + \eta_{k'(p-1)}), \\ M_y &= \frac{1}{2i}\sum_k e_k(\xi_{k1} - \eta_{k(p-1)}) + \frac{1}{2i}\sum_{k'} e_{k'}(\xi_{k'1} - \eta_{k'(p-1)}), \\ M_z &= \quad \sum_k e_k \zeta_{kp} + \sum_{k'} e_{k'} \zeta_{k'p}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Für die Schwingungen vom Typus A gilt nun:

$$\xi_{kl} = \eta_{kl} = \zeta_{kl} = 0 \ (l \neq p); \quad \xi_{k'1} = \eta_{k'(p-1)} = 0.$$

Die Gleichungen (15) ergeben nun sofort: $M_x = M_y = 0$; $M_z \neq 0$.

Ebenso findet man für die Schwingungen vom Typus B: $M_x = M_y = M_z = 0$, wenn $p > 2$. Ist aber $p = 2$, so wird nur $M_z = 0$, während M_x und M_y von Null verschieden sind.

Die Schwingungen vom Typus C sind nach (12) charakterisiert durch: $\xi_{kl} = \eta_{kl} = \zeta_{kl} = 0$ $(l \neq 1;\ l \neq p-1)$; $\zeta_{k'p} = 0$. Es wird also nach (15): $M_z = 0$, aber die Komponenten M_x und M_y sind im allgemeinen von Null verschieden.

In gleicher Weise findet man für die Schwingungen vom Typus D, daß $M_x = M_y = M_z = 0$.

Zusammenfassend können wir sagen: Die $3(pm + h)$ Schwingungen des betrachteten Punktsystems lassen sich nach ihrer Art in vier Gruppen zerlegen:

A. $(3m + h)$ aktive, einfache Schwingungen, mit einem elektrischen Moment in der Richtung der Symmetrieachse. Die Schwingungsform wird durch (10) bestimmt.

B. (Nur für p gerade.) Ist $p > 2$, so gibt es $3m$ inaktive, einfache Schwingungen, deren Schwingungsform durch (11) bestimmt ist.

Ist $p = 2$, so gibt es $(3m + 2h)$ aktive, einfache Schwingungen. Das Moment steht senkrecht zur Z-Achse, für jede Schwingung in einer bestimmten Richtung.

C. (Nur für $p > 2$.) Es gibt $(3m + h)$ aktive Doppelschwingungen. Jede Doppelfrequenz gibt unendlich viele Schwingungsformen, die durch (13) bestimmt sind. Das elektrische Moment steht senkrecht zur Symmetrieachse und kann übrigens jede beliebige Richtung haben.

D. (Nur für $p > 4$.) Es gibt $\frac{p-4}{2} \cdot 3m$ oder $\frac{p-3}{2} \cdot 3m$ (je nachdem p gerade oder ungerade ist) inaktive Doppelschwingungen. Die Schwingungsformen sind wiederum gegeben durch (13).

Bei der Ableitung dieser Resultate hat es sich als notwendig erwiesen, die mehrfachen Wurzeln der Determinantengleichungen genau zu berücksichtigen. Außer den Doppelwurzeln gibt es noch eine mehrfache Wurzel, deren Einfluß wir jetzt untersuchen wollen. Wenn wir nämlich das ganze Punktsystem einer beliebigen Translation oder Rotation unterwerfen, so kehrt es nicht zu seinem ursprünglichen Zustand zurück. Man kann dies auch so auffassen, daß es „mit der Frequenz Null“ um die ursprüngliche Lage „schwingt“. Die Wurzel $\omega^2 = 0$ ist darum für das Gleichungssystem S sechsfach. Weil die Translationen und Rotationen an sich für uns belanglos sind, haben wir diesen Umstand bisher absichtlich nicht berücksichtigt. Wenn wir aber wirkliche, nicht-entartete Schwingungen suchen, so müssen wir bedenken, daß zu den soeben aufgezählten Schwingungen immer einige spezielle Translationen und Rotationen gehören. Es gehört z. B. die Translation in der Z-Richtung zum Typus A, die Translationen senkrecht zur Z-Richtung bilden eine „Doppelschwingung“ vom Typus C usw. Für die Anzahl nicht-entarteter Schwingungen findet man nun:

$$\text{wenn } p > 2: \begin{cases} \text{A.} & 3m + h - 2, \\ \text{B.} & 3m, \\ \text{C.} & 3m + h - 2, \\ \text{D.} & \frac{3}{2} m (p-4) \text{ oder } \frac{3}{2} m (p-3), \end{cases}$$

$$\text{wenn } p = 2: \begin{cases} \text{A.} & 3m + h - 2, \\ \text{B.} & 3m + 2h - 4. \end{cases}$$

Damit ist die in der Einleitung erwähnte Aufgabe für die endlichen zyklischen Systeme gelöst. Die Lösung für die übrigen 27 Symmetrieklassen wurde vom Verf. in seiner Dissertation gegeben.

§ 2. Unendliche Raumgitter. Die Möglichkeit, die bei den endlichen Punktsystemen erhaltenen Resultate in einfacher Weise für die unendlichen Raumgitter zu verwerten, beruht im wesentlichen auf zwei Tatsachen: erstens die formelle Übereinstimmung der Schwingungsgleichungen, und zweitens das Gesetz des Isomorphismus der Raumgruppen mit den Punktgruppen.

Was die Übereinstimmung der Schwingungsgleichungen betrifft, sei folgendes bemerkt: Nach M. Born[1]) kann man ein beliebiges Kristallgitter in folgender Weise aufbauen: Von einem Punkte O aus denkt man sich drei, nicht in einer Ebene liegende Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$. Das durch diese Vektoren aufgespannte Parallelepipedon heißt „Elementarzelle“ oder kurz „Zelle“. In dieser Zelle befinden sich s Partikeln, die die „Basis“ bilden. Das ganze Gitter entsteht dadurch, daß man die Basis allen Translationen unterwirft, die durch ganzzahlige Vielfache der Vektoren $\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3$ charakterisiert werden. Man erhält in dieser Weise ein unendliches Punktsystem, und dieses kann unendlich viele Eigenschwingungen ausführen. Nun ist aber klar, daß sämtliche Partikeln, die aus einer bestimmten Partikel durch die soeben erwähnten Translationen hervorgehen, im Kristall vollkommen gleichwertig sind. Fällt nun auf den Kristall eine langwellige, polarisierte Strahlung, die wir, wie gesagt, als homogenes, elektrisches Wechselfeld auffassen können, so werden gleichwertige Punkte auch in vollkommen gleicher Weise beeinflußt, und diese müssen demnach genau dieselben Bewegungen ausführen. Es haben also nur diejenigen Eigenschwingungen des unendlichen Gitters physikalische Bedeutung, bei welchen die Amplituden gleichwertiger Punkte gleich sind. Man darf sich diese Punkte starr verbunden denken zu einem „einfachen Gitter“. Nach dieser Auffassung ist das ganze Raumgitter aus s einfachen Gittern gebildet; wir bezeichnen diese mit P_k^* ($k = 1 \ldots s$). Das ganze Raumgitter kann nun $3s$ Eigenschwingungen ausführen, die, wie Born gezeigt hat, bestimmt werden durch $3s$ homogene, lineare Gleichungen zwischen den Amplitudenkomponenten U_{kx}^*, U_{ky}^* und U_{kz}^* dieser einfachen Gitter P_k^*. Die Koeffizienten sind lineare Funktionen von ω^2. Alles in weitgehender Übereinstimmung mit den Gleichungen, welche die $3s$ Schwingungen eines aus s Punkten P_k gebildeten endlichen Systems bestimmen. Es

[1]) l. c.



fragt sich, ob man vielleicht diese Ähnlichkeit zur Lösung unseres Problems benutzen kann, in der Weise, daß man zu jedem aus s einfachen Gittern bestehenden Raumgitter ein aus s Punkten zusammengesetztes äquivalentes Punktsystem sucht, das dieselben Schwingungsformen zeigt wie das Gitter. Damit ist gemeint, daß zu jeder Schwingung des Gitters eine Schwingung des äquivalenten Systems gehört von der Art, daß die durch die Symmetrie bedingten Beziehungen zwischen den Amplitudenkomponenten der s Punkte einerseits dieselben sind wie die der s einfachen Gitter andererseits. Wir werden nun zeigen, daß es ein solches äquivalentes System immer gibt, und daß es die Operationen der mit der räumlichen Gruppe des Gitters isomorphen Punktgruppe zuläßt.

Wir betrachten also ein Raumgitter, zusammengesetzt aus s einfachen Gittern P_k^*. Die Basispartikeln seien P_k. Die räumliche Gruppe des Gitters sei Γ, die mit Γ isomorphe Punktgruppe sei G. Wir nennen Γ_k diejenige Untergruppe von Γ, die das einfache Gitter P_k^* in sich selbst transformiert, und G_k die mit Γ_k isomorphe Punktgruppe. Wir werden versuchen, das äquivalente Punktsystem mit den Partikeln P_k aufzubauen. Die Lage der Partikel P_1 wird nun so bestimmt, daß sie gegenüber G_1 invariant ist, übrigens beliebig. Es seien nun:

$$\mathfrak{M}_{12},\quad \mathfrak{M}'_{12},\quad \mathfrak{M}''_{12} \text{ usw.}$$

die Operationen von Γ, die P_1^* in P_2^* überführen; deren gibt es unendlich viele. Die isomorphen Punktoperationen seien:

$$M_{12},\quad M'_{12},\quad M'_{12} \text{ usw.}$$

Wendet man diese auf P_1 an, so könnte man erwarten, daß dadurch verschiedene Punkte P_2, P'_2, P''_2 usw. entstehen. Wir werden aber zeigen, daß diese alle zusammenfallen. Um das einzusehen, bemerken wir, daß offenbar gilt:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M}_{12}\,\mathfrak{M}'^{-1}_{12} &= \mathfrak{L}_1, \\ \mathfrak{M}^{-1}_{12}\,\mathfrak{M}'_{12} &= \mathfrak{L}_2, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

wo $\mathfrak{L}_1$ und $\mathfrak{L}_2$ Operationen von Γ_1 und Γ_2 sind. Daraus leitet man leicht ab:

$$\mathfrak{M}_{12} = \mathfrak{L}_1\,\mathfrak{M}_{12}\,\mathfrak{L}_2, \tag{17}$$

Nach dem Gesetz des Isomorphismus für die Zusammensetzung beliebiger Operationen [1]) müssen dieselben Beziehungen auch für die isomorphen Operationen gelten. Man findet also neben (16) und (17):

$$M^{-1}_{12}\,M'_{12} = L_2, \tag{18}$$

$$M_{12} = L_1\,M_{12}\,L_2. \tag{19}$$

[1]) Siehe A. Schönflies, l. c., S. 346.

Da $M_{12}^{-1} = M_{21}$, besagt die Gleichung (18), daß der Punkt P_2 durch die Operation L_2 in P'_2 übergeht. Aus (19) leitet man jedoch ab, da P_1 durch L_1 nicht geändert wird, daß P_2 bei **derselben** Operation L_2 invariant ist. Dies ist nur gleichzeitig möglich, wenn $P_2 \equiv P'_2$. Damit ist gezeigt, daß sämtliche Operationen

$$M_{12}, \quad M'_{12}, \quad M''_{12} \ldots \text{usw.}$$

den Punkt P_1 in einen ganz bestimmten Punkt P_2 überführen. Es seien nun $P_3^*, P_4^* \ldots P_n^*$ die einfachen Gitter, die durch irgendwelche der anderen Operationen von Γ aus P_1^* entstehen (es ist $n \leqslant s$). Zu diesen Punkten gehören im endlichen System die völlig bestimmten Punkte $P_3, P_4 \ldots P_n$, die genau in derselben Weise aus P_1 abgeleitet werden, wie wir es für P_2 dargetan haben. Im allgemeinen ist nun aber $n < s$, d. h. es gibt noch mehrere Systeme von einfachen Gittern, deren Elemente sich bei den Operationen von Γ miteinander vertauschen. Da die Elemente eines jeden Systems sich nie mit denjenigen eines anderen Systems vertauschen, sind dieselben voneinander unabhängig und man kann bei jedem genau so vorgehen, wie wir es bei den einfachen Gittern $P_1^* \ldots P_n^*$ gemacht haben.

Man sieht nun leicht, daß das in dieser Weise aufgebaute endliche Punktsystem den Voraussetzungen genügt. Erstens hat es die Symmetrieelemente der Gruppe G. Ist nämlich $\mathfrak{M}_{kk'}$ eine Operation von Γ, die das einfache Gitter P_k^* in das einfache Gitter $P_{k'}^*$ überführt, so gilt:

$$\mathfrak{M}_{kk'} = \mathfrak{M}_{k1}\, \mathfrak{M}_{1k'}, \tag{20}$$

also gilt auch:

$$M_{kk'} = M_{k1}\, M_{1k'}, \tag{21}$$

d. h. die mit $\mathfrak{M}_{kk'}$ isomorphe Operation $M_{kk'}$ führt den Punkt P_k in $P_{k'}$ über.

Es bleibt noch zu zeigen, daß die Schwingungen des in dieser Weise definierten Punktsystems wirklich mit den Gitterschwingungen übereinstimmen. Die letzteren werden bestimmt durch $3s$ homogene, lineare Gleichungen zwischen den Amplitudenkomponenten U_{kx}^*, U_{ky}^*, U_{kz}^* der einfachen Gitter P^*_k Es soll nun im Gitter der Einfluß irgend einer Deckoperation $\mathfrak{M}_{kk'}$ untersucht werden. Man findet erstens gewisse Vertauschungen der einfachen Gitter, nämlich $P_k^* \longrightarrow P_{k'}^*$ usw. Gleichzeitig findet man gewisse Übergänge zwischen den Amplitudenkomponenten, die man ganz allgemein schreiben kann in der Form:

$$\left.\begin{aligned} U_{kx}^* &\longrightarrow f\,(U_{k'x}^*, \quad U_{k'y}^*, \quad U_{k'z}^*), \\ U_{ky}^* &\longrightarrow g\,(U_{k'x}^*, \quad U_{k'y}^*, \quad U_{k'z}^*), \\ U_{kz}^* &\longrightarrow h\,(U_{k'x}^*, \quad U_{k'y}^*, \quad U_{k'z}^*), \end{aligned}\right\} \tag{22}$$



wo f, g und h lineare, homogene Funktionen sind. Wir suchen nun im endlichen System den Einfluß der mit $\mathfrak{M}_{k k'}$ isomorphen Operation $M_{k k'}$. Nach (21) findet man dabei $P_k \longrightarrow P_{k'}$. Die Übergänge zwischen den Amplitudenkomponenten U_{kx} usw. werden nun aber durch genau dieselben Ausdrücke bestimmt wie beim Gitter:

$$\left.\begin{aligned} U_{kx} &\longrightarrow f\,(U_{k'x}, \quad U_{k'y}, \quad U_{k'z}), \\ U_{ky} &\longrightarrow g\,(U_{k'x}, \quad U_{k'y}, \quad U_{k'z}), \\ U_{kz} &\longrightarrow h\,(U_{k'x}, \quad U_{k'y}, \quad U_{k'z}). \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Das folgt nämlich aus der Haupteigenschaft isomorpher Operationen: für zwei isomorphe Operationen sind die Symmetrieachsen und Ebenen parallel, die Drehungswinkel gleich, und nur diese Elemente bestimmen die Form der Funktionen f, g und h. Man muß nun Invarianz der allgemeinen Schwingungsgleichungen gegenüber den Substitutionen (22) bzw. (23) fordern. Da diese Gleichungen, wie gesagt, für das Gitter und für das endliche System von gleicher Form sind, muß das Ergebnis bei Anwendung der identischen Substitutionen (22) und (23) auch dasselbe sein. Damit ist die Äquivalenz des Raumgitters mit dem endlichen Punktsystem erwiesen.

Wir sind nun in der Lage, für jedes beliebige Raumgitter die Schwingungen auf die eines endlichen Punktsystems zurückzuführen. Dabei kann man aber noch auf folgende Schwierigkeiten stoßen: Das endliche System ist so definiert, daß es jede Operation der Gruppe G zuläßt. Es ist aber möglich, daß es außerdem andere Deckoperationen zuläßt, die nicht mit einer Operation von Γ isomorph sind. Diese sind aber für unser Problem unwesentlich und müssen außer Betracht gelassen werden.

Eine zweite Schwierigkeit ist die folgende: Es kann sich beim Aufbau des äquivalenten Systems als notwendig erweisen, mehrere Punkte an derselben Stelle anzunehmen. Daß dies physikalisch unwirklich ist, schadet natürlich nichts, denn das äquivalente System ist ja nur ein Hilfsbegriff, von dem man keine physikalische Existenz vorauszusetzen braucht. Und gedanklich ist dem nichts entgegen, sich an derselben Stelle mehrere Punkte zu denken. Immerhin wird damit eine Verallgemeinerung der endlichen Systeme zugelassen, die bisher stillschweigend als unmöglich betrachtet wurde. Das führt nun zu der Frage, inwiefern diese Einschränkung das Ergebnis beeinflußt. Das Wesentliche ist offenbar folgendes: bisher konnten wir als selbstverständlich voraussetzen, daß irgend eine Operation, die einen Punkt geometrisch invariant läßt, auch die physikalische Partikel, die sich an der Stelle befindet, in sich selbst überführt. Gibt es aber

mehrere Partikeln in demselben Punkte, so braucht dies nicht mehr richtig zu sein. In vielen Fällen ist die frühere Voraussetzung noch gültig, und es bleiben die Resultate richtig. In den anderen Fällen muß eine kleine Revision der Formeln vorgenommen werden, die sich aber in jedem Fall sehr einfach gestaltet.

§ 3. Ergebnisse und Vergleich mit der Erfahrung. Die in den vorigen Paragraphen skizzierte Theorie kann durch Beobachtungen über die Reflexion ultraroter Strahlung an Kristalloberflächen geprüft werden. Dazu ist es nötig, einen Kristall zu wählen, dessen Gitterstruktur genau bekannt ist, und dessen Reststrahlen im ganzen ultraroten Spektrum bestimmt worden sind. Es gibt nur wenige Kristalle, die diesen Forderungen genügen. Als charakteristisches Beispiel wählen wir den Kalkspat, $CaCO_3$: die Gitterstruktur wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt und darf hier als bekannt vorausgesetzt werden; die Reflexionsmaxima für ultrarote Strahlung wurden im kurzwelligen Gebiet von Cl. Schaefer und M. Schubert[1]), im langwelligen Gebiet von Th. Liebisch und H. Rubens[2]) bestimmt. Im kurzwelligen Gebiet war es möglich, mit der Spektrometermethode zu arbeiten und sehr zuverlässige Resultate zu erhalten. Im langwelligen Gebiet mußte man jedoch die Reststrahlmethode anwenden und sich mit ziemlich unvollständig festgelegten Kurven begnügen.

Wir wollen nun das Ergebnis der Theorie für den Fall des Kalkspats angeben. In jeder Zelle befinden sich zwei „Molekeln" $CaCO_3$, also 10 Ionen: es ist $s = 10$. Die Kristallklasse des Kalkspats wird bekanntlich durch die Gruppe S_6^u definiert: es gibt eine sechszählige Drehspiegelungsachse, drei zweizählige Achsen gewöhnlicher Symmetrie senkrecht zu dieser, und drei Symmetrieebenen durch die Drehspiegelungsachse. Wenn man nach der Methode des vorigen Paragraphen das äquivalente Punktsystem sucht, so findet man folgendes: Ein von den sechs Sauerstoffatomen $P_5 \dots P_{10}$ gebildetes reguläres Sechseck mit zwei Atomen Calcium P_1 und P_3 und zwei Atomen Kohlenstoff P_2 und P_4 im Zentrum[3]). Die Theorie der endlichen Punktsysteme, mit einer kleinen Modifikation rücksichtlich der Punkte im Zentrum, ergibt nun für dieses System die folgenden Schwingungsmöglichkeiten, die ohne weiteres auch für den Kristall gelten[4]):

---

[1]) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. (4) **50**, 283, 1916; ZS. f. Phys. 7, 297, 309, 313, 1921 usw.

[2]) Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 198 u. 876.

[3]) Dieses System hat also wirklich eine höhere Symmetrie, als der Gruppe S_6^u entspricht; siehe den Schluß des vorigen Paragraphen.

[4]) Vorläufig ohne Berücksichtigung der Nullfrequenzen.

I. Eine inaktive, einfache Schwingung. Die Ca- und die C-Atome ruhen, während die O-Atome radial und senkrecht zur Z-Achse schwingen, in der Weise, daß dieselben zu jeder Zeit gleich weit von der Z-Achse entfernt sind.

II. Drei inaktive, einfache Schwingungen. Die Ca-Atome ruhen; die C-Atome schwingen in der Z-Richtung gegeneinander. Die beiden O_3-Gruppen $(P_5 P_6 P_7)$ und $(P_8 P_9 P_{10})$ führen eine Schraubenbewegung aus, mit der Z-Achse als Schraubenachse, und zwar so, daß der Rotationssinn gleich ist, die Translation aber entgegengesetzt.

III. Zwei inaktive, einfache Schwingungen. Die C-Atome ruhen; die Ca-Atome schwingen in der Z-Richtung gegeneinander. Die O-Atome schwingen radial und senkrecht zur Z-Achse, und zwar so, daß das Dreieck $(P_5 P_6 P_7)$ sich dehnt, wenn das andere Dreieck zusammenschrumpft, und umgekehrt.

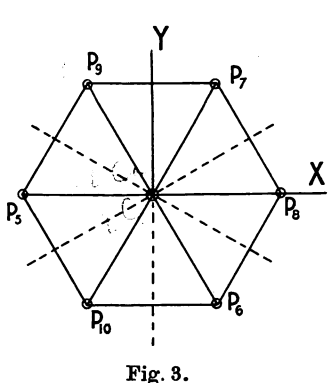


Fig. 3.

IV. Vier aktive, einfache Schwingungen. Die Ca-Atome schwingen mit gleicher Amplitude in der Z-Richtung; ebenso die C-Atome. Die O_3-Gruppen führen Schraubenbewegungen aus mit entgegengesetztem Drehungssinn und gleicher Translationskomponente.

V. Sechs aktive Doppelschwingungen. Hier gibt es unendlich viele Schwingungsmöglichkeiten. Wir erwähnen beispielsweise die folgende, die ein Moment in der X-Richtung gibt: Die Atome P_2, P_4, P_5 und P_8 schwingen in der X-Richtung, und zwar P_2 und P_4, und gleichfalls P_5 und P_8 mit gleicher Amplitude. Die Ca-Atome P_1 und P_3 schwingen senkrecht zur Z-Achse: die Amplituden haben gleiche X-Komponenten und entgegengesetzte Y-Komponenten. Die Atome P_6 und P_9 schwingen mit gleicher Amplitude, ebenso P_7 und P_{10}. Die Amplituden der Atome P_6 und P_7 haben gleiche X- und entgegengesetzte Y- und Z-Komponenten.

VI. Vier inaktive Doppelschwingungen, z. B.: die Ca-Atome ruhen; die C-Atome schwingen in der X-Richtung gegeneinander, ebenso die Atome P_5 und P_8. Die Atome P_6 und P_7 sowie die Atome P_7 und P_{10} schwingen mit entgegengesetzter Amplitude. Übrigens verhalten sich die Amplituden von P_6 und P_7 wie bei der unter V beschriebenen Schwingung.

Zum Vergleich mit der Erfahrung kommen nur die Schwingungen IV und V in Betracht. Nach Abzug der den Translationen entsprechenden Nullfrequenzen [1]) erhält man schließlich:

Drei aktive Schwingungen mit elektrischem Moment parallel zur optischen Achse des Kristalls.

Fünf Doppelschwingungen mit Moment senkrecht zur optischen Achse, übrigens aber beliebig.

Nach der Theorie muß man also beim Kalkspat drei Reflexionsmaxima für den außerordentlichen Strahl und fünf für den ordentlichen Strahl erwarten. Nun haben Schaefer und Schubert im kurzwelligen Gebiet des ultraroten Spektrums ($\lambda < 20\mu$) bei allen Carbonaten zwei Maxima für den ordentlichen Strahl und ein Maximum für den außerordentlichen Strahl gefunden, die den inneren Schwingungen der CO_3-Gruppen zuzuschreiben sind [2]).

Die Beobachtungen von Liebisch u. Rubens im langwelligen Gebiet ($\lambda > 20\mu$ bis etwa 300μ) sind in Fig. 4 eingetragen, und die betreffenden Punkte sind durch eine möglichst glatte Kurve verbunden; *a* bezieht sich auf den ordentlichen Strahl, *b* auf den außerordentlichen Strahl. Die Wellenlängenskale ist logarithmisch gezeichnet. Beide Kurven zeigen zwei Maxima, die Kurve *a* außerdem noch die Andeutung eines dritten Maximums, bei etwa 55μ [3]). Die Erfahrung gibt also wirklich fünf bzw. drei Maxima im ganzen ultraroten Spektrum.

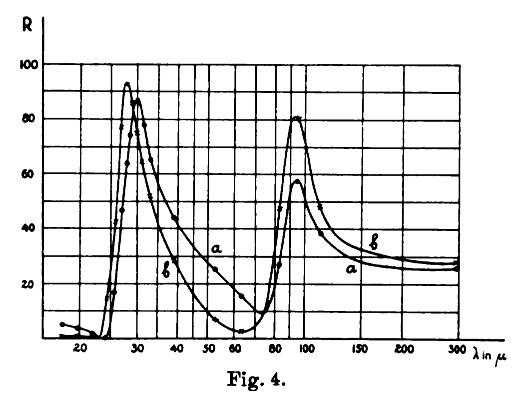


Fig. 4.

[1]) Rotationen kommen auf Grund der Definition des einfachen Gitters hier nicht in Betracht.

[2]) An und für sich ist das eine Bestätigung der Theorie der endlichen Punktsysteme. In erster Näherung darf man diese inneren Schwingungen als unabhängig vom Gitterverbande ansehen. Denkt man sich die CO_3-Gruppe als gleichseitiges Dreieck, mit C im Zentrum, so hat man ein endliches System, mit der Gruppe D_3^h. Man findet nun eine Schwingung mit Moment senkrecht zur Ebene des Dreiecks, und zwei mit Moment senkrecht dazu, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Auch die Gruppen mit vier O-Atomen, wie SO_4, CrO_4 usw. zeigen die richtige Anzahl Reflexionsmaxima, wenn man sich die O-Atome in den Eckpunkten eines regulären Tetraeders angeordnet denkt.

[3]) Beim $NaNO_3$, das die gleiche Gitterstruktur hat, hat man sehr ähnliche Kurven gefunden.

Zum Schluß wollen wir noch auf eine merkwürdige Erscheinung hinweisen. Es haben sich nämlich die Maxima für den ordentlichen Strahl als doppelt herausgestellt[1]), während die Maxima für den außerordentlichen Strahl einfach sind. Man erklärt diese Tatsachen am einfachsten durch die Annahme, daß das den Rechnungen zugrunde gelegte Raumgitter nur eine erste Approximation des wirklichen Raumgitters darstellt. Man darf sich nämlich die Ionen eines Raumgitters nicht als kugelsymmetrische punktförmige Partikel denken. In Wirklichkeit haben dieselben eine verwickelte Struktur, welche die gegenseitigen Kräfte um so mehr beeinflußt, je kleiner die Entfernungen der betreffenden Ionen sind, z. B. voraussichtlich in einer CO_3-Gruppe. Man kann annehmen, daß eine CO_3-Gruppe sich dadurch nicht genau als gleichseitiges Dreieck ausbilden kann; die Symmetrie wird dadurch herabgesetzt und die in § 1 für einen speziellen Fall entwickelte Theorie gibt tatsächlich eine Verdoppelung der Maxima, die den Schwingungen mit Moment senkrecht zur optischen Achse entsprechen.

---

[1]) Allerdings hat man nur die drei ersten Maxima bei etwa 7 μ, 14 μ und 30 μ untersuchen können, da man nach der Reststrahlmethode ein solches Doppelmaximum natürlich nicht auflösen kann. Es ist aber naheliegend, auch für die zwei anderen Maxima eine solche Spaltung anzunehmen.

Über die elektrischen und magnetischen Eigenschwingungen dielektrischer und metallischer Kugeln.

Von **Cl. Schaefer** und **K. Wilmsen** in Marburg (Lahn).

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1924.)

Nach der Methode von Barkhausen und Kurz werden kurze ungedämpfte Wellen hergestellt und mit ihrer Hilfe die Beugung an dielektrischen und metallischen Kugeln untersucht. Auf diese Weise gelingt es, die Eigenschwingungen solcher Kugeln experimentell an den sich aus der Theorie ergebenden Stellen nachzuweisen.

In einer Arbeit von Mie[1]) über die Optik trüber Medien, worin diese unter der Voraussetzung abgehandelt wird, daß die im Lösungsmittel eingelagerten Teilchen als kugelförmig angenommen werden können, wird die Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen an Kugeln beliebigen Materials entwickelt. In etwas anderer Darstellung findet man sie in der Arbeit Debyes[2]), die sich mit dem Lichtdruck auf Kugeln befaßt. In beiden Abhandlungen wird der Einfluß der sogenannten Eigenschwingungen auf die betrachteten Phänomene aufgewiesen. Die Intensität hinter (dielektrischen oder metallischen) Kugeln, auf die ebene, linear-polarisierte elektrische Wellen treffen, zeigt an den Stellen dieser Eigenschwingungen ganz eigentümliche Schwankungen. Diese weisen wir im folgenden experimentell nach mit Hilfe von kurzen elektrischen Wellen, wie man sie nach Barkhausen und Kurz[3]) mittels Elektronenröhren zu erzeugen vermag.

Die Lösungen der in Polarkoordinaten r, ϑ, φ geschriebenen Maxwellschen Gleichung lassen sich als Ergebnis der Superposition zweier Gruppen von Partialschwingungen darstellen, die je nachdem, ob sie durch das Verschwinden der radialen magnetischen oder elektrischen Komponente charakterisiert sind — also durch

$$\mathfrak{E}_r \neq 0,\ \mathfrak{H}_r = 0 \qquad \text{oder} \qquad \mathfrak{E}_r = 0,\ \mathfrak{H}_r \neq 0,$$

kurz „elektrische“ bzw. „magnetische“ Partialwellen geheißen werden mögen. Bekanntlich sind diese Partialschwingungen deutbar als herrührend von schwingenden elektrischen oder magnetischen Dipolen, Quadrupolen usw.[4]). Es ist leicht zu zeigen, daß in einer Ebene

[1]) Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.
[2]) Ann. d. Phys. **30**, 57, 1910.
[3]) Phys. ZS. **21**, 1, 1920.
[4]) Vgl. z. B. R. Gans und H. Happel, Ann. d. Phys. **29**, 280, 1909.

senkrecht zur Polarisationsrichtung der auf die zu betrachtenden Kugeln auffallenden elektrischen Wellen, die zudem noch den Mittelpunkt dieser Kugel enthält, außer der auf dieser Ebene senkrecht stehenden tangentialen Komponente $\mathfrak{E}_\vartheta$ alle elektrischen Komponenten des Strahlungsfeldes verschwinden. Ist ϱ der Radius der Kugel, ε ihre (evtl. komplexe) Dielektrizitätskonstante und r die Entfernung des Aufpunktes von ihrem Mittelpunkt, dann ergibt sich am Ende einer hier nicht weiter auszuführenden Rechnung[1]) für den gesamten Außenraum der Kugel:

$$\mathfrak{E}_\vartheta = e^{int} \left\{ \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(\frac{a_\nu i}{\nu(\nu+1)} \frac{\eta'_\nu(kr)}{kr} \frac{\partial P_\nu}{\partial \vartheta} + \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)} \frac{\eta_\nu(kr)}{kr \sin\vartheta} \frac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial \vartheta} \right) - e^{ikr \sin\vartheta \sin\varphi} . \sin\vartheta \right\}. \qquad (1)$$

k ist darin eine Abkürzung für $\frac{2\pi}{\lambda}$; λ die Wellenlänge der auffallenden Strahlung. Die Koeffizienten a_ν und p_ν sind von der Form

$$\left. \begin{aligned} a_\nu &= (2\nu+1)\, i^\nu \frac{\sqrt{\varepsilon}\, \psi'_\nu(k\varrho)\, \psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\, k\varrho) - \psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\, k\varrho)\, \psi_\nu(k\varrho)}{\sqrt{\varepsilon}\, \eta'_\nu(k\varrho)\, \psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\, k\varrho) - \psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\, k\varrho)\, \eta_\nu(k\varrho)}, \\ p_\nu &= -(2\nu+1)\, i^\nu \frac{\sqrt{\varepsilon}\, \psi_\nu(k\varrho)\, \psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\, k\varrho) - \psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\, k\varrho)\, \psi'_\nu(k\varrho)}{\sqrt{\varepsilon}\, \eta_\nu(k\varrho)\, \psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\, k\varrho) - \psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\, k\varrho)\, \eta'_\nu(k\varrho)}. \end{aligned} \right\} \qquad (2)$$

Die Funktionen η_ν, ψ_ν und die nachher auftretende χ_ν hängen mit den bekannten Hankelschen und Besselschen Zylinderfunktionen mit gebrochenem Index $H^{(2)}_{\nu+1/2}$ und $I_{\nu+1/2}$ in folgender Weise zusammen:

$$\left. \begin{aligned} \eta_\nu(kr) &= (-i)^{\nu+1} \sqrt{\frac{\pi k r}{2}}\, H^{(2)}_{\nu+1/2}(kr), \\ \psi_\nu(kr) &= \sqrt{\frac{\pi k r}{2}}\, I_{\nu+1/2}(kr), \\ \chi_\nu(kr) &= \sqrt{\frac{\pi k r}{2}}\, I_{-\nu-1/2}(kr). \end{aligned} \right\} \qquad (3)$$

Die Funktionen P_ν und $\mathfrak{P}_\nu$ sind gewisse Kugelfunktionen der Variablen ϑ und φ.

Im Strahlungsfeld elektrischer Wellen mißt man den Mittelwert

$$\overline{\mathfrak{E}^2} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathfrak{E}^2\, dt;$$

[1]) Mie, l. c.

τ bedeutet dabei die Periode. Für Punkte hinter der Kugel ($\varphi = -\pi/2$, $\vartheta = \pi/2$) ergibt sich:

$$(\overline{\mathfrak{E}_\vartheta^2})_{\substack{\vartheta=\pi/2\\ \varphi=-\pi/2}} = {}^1/_2 \left[\left(\frac{A}{kr} - \cos(kr)\right)^2 + \left(\frac{B}{kr} - \sin(kr)\right)^2\right], \qquad (4)$$

worin

$$A = \sum_{\nu=1}^{\infty}\left(\mathfrak{M}_\nu \cos\frac{\pi}{2}(\nu+1) + \mathfrak{N}_\nu \sin\frac{\pi}{2}(\nu+1)\right),$$

$$B = \sum_{\nu=1}^{\infty}\left(\mathfrak{N}_\nu \cos\frac{\pi}{2}(\nu+1) - \mathfrak{M}_\nu \sin\frac{\pi}{2}(\nu+1)\right),$$

$$\mathfrak{M}_\nu = \frac{2\nu+1}{2}\left(\mathfrak{c}_\nu \psi_\nu(kr) - \mathfrak{d}_\nu \chi_\nu(kr) - \mathfrak{b}_\nu \psi'_\nu(kr) - \mathfrak{a}_\nu \chi'_\nu(kr)\right),$$

$$\mathfrak{N}_\nu = \frac{2\nu+1}{2}\left(\mathfrak{a}_\nu \psi'_\nu(kr) - \mathfrak{b}_\nu \chi'_\nu(kr) + \mathfrak{c}_\nu \chi_\nu(kr) + \mathfrak{d}_\nu \psi_\nu(kr)\right),$$

und

$$\left.\begin{aligned}
a_\nu &= (2\nu+1)(-1)^\nu(\mathfrak{a}_\nu + i\mathfrak{b}_\nu) \quad p_\nu = -(2\nu+1)(-1)^\nu(\mathfrak{c}_\nu + i\mathfrak{d}_\nu),\\
\mathfrak{a}_\nu &= \frac{\mathfrak{A}_\nu \mathfrak{B}_\nu}{\mathfrak{A}_\nu^2 + \mathfrak{B}_\nu^2},\quad \mathfrak{b}_\nu = \frac{\mathfrak{A}_\nu^2}{\mathfrak{A}_\nu^2 + \mathfrak{B}_\nu^2},\quad \mathfrak{c}_\nu = \frac{\mathfrak{C}_\nu \mathfrak{D}_\nu}{\mathfrak{C}_\nu^2 + \mathfrak{D}_\nu^2},\quad \mathfrak{d}_\nu = \frac{\mathfrak{C}_\nu^2}{\mathfrak{C}_\nu^2 + \mathfrak{D}_\nu^2},\\
\mathfrak{A}_\nu &= \sqrt{\varepsilon}\,\psi'_\nu(k\varrho)\,\psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho) - \psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho)\,\psi_\nu(k\varrho),\\
\mathfrak{B}_\nu &= \sqrt{\varepsilon}\,\chi'_\nu(k\varrho)\,\psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho) - \psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho)\,\chi_\nu(k\varrho),\\
\mathfrak{C}_\nu &= \sqrt{\varepsilon}\,\psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho)\,\psi_\nu(k\varrho) - \psi'_\nu(k\varrho)\,\psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho),\\
\mathfrak{D}_\nu &= \sqrt{\varepsilon}\,\psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho)\,\chi_\nu(k\varrho) - \chi'_\nu(k\varrho)\,\psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho).
\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Wir behandeln neben dielektrischen Kugeln (Dielektrizitätskonstante ε) noch den Fall von Kugeln mit unendlichem Leitvermögen. Für diese nehmen die $\mathfrak{a}_\nu$, $\mathfrak{b}_\nu$, $\mathfrak{c}_\nu$, $\mathfrak{d}_\nu$ folgende einfache Form an:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{a}_\nu &= \frac{\psi'_\nu(k\varrho)\,\chi'_\nu(k\varrho)}{\psi'^2_\nu(k\varrho) + \chi'^2_\nu(k\varrho)}, & \mathfrak{b}_\nu &= \frac{\psi'^2_\nu(k\varrho)}{\psi'^2_\nu(k\varrho) + \chi'^2_\nu(k\varrho)},\\
\mathfrak{c}_\nu &= \frac{\psi_\nu(k\varrho)\,\chi_\nu(k\varrho)}{\psi^2_\nu(k\varrho) + \chi^2_\nu(k\varrho)}, & \mathfrak{d}_\nu &= \frac{\psi^2_\nu(k\varrho)}{\psi^2_\nu(k\varrho) + \chi^2_\nu(k\varrho)}.
\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Der Ausdruck für $(\overline{\mathfrak{E}^2})$ enthält die Variablen r, ϱ, λ lediglich in den beiden Kombinationen $k\varrho = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}$ und $kr = \frac{2\pi r}{\lambda}$. Dies ist experimentell von Wichtigkeit, da es dadurch möglich ist, jeden Punkt einer Kurve, die $(\overline{\mathfrak{E}_\vartheta^2})$ in Abhängigkeit von einer der drei Variablen bei festgehaltenen anderen darstellt, durch verschiedene Wertetripel k, ϱ, r zu erzielen. Die ausgezogene Kurve der Fig. 1 stellt $(\overline{\mathfrak{E}_\vartheta^2})$ (in

Prozenten der freien Strahlung) als Funktion von $\frac{2\pi\varrho}{\lambda}$ dar; bei ihrer Berechnung wurde $r = 17$ cm, $\lambda = 34$ cm $\left(\text{d. h. } \frac{r}{\lambda} = \frac{1}{2}\right)$, $\varepsilon = 81$ genommen. Die entsprechenden Werte für die vollkommen reflektierende Kugel sind in Fig. 2 zu finden. Es fallen eigentümliche Schwankungen auf, die sich besonders im Falle der dielektrischen Kugeln stark ausgeprägt zeigen: sie liegen an den Stellen der Eigenschwingungen.

Diese Eigenschwingungen sind die mit den Grundgleichungen und Randbedingungen verträglichen Zustände, die ohne äußere Anregung zu existieren vermögen. Sie bilden ebenso wie die Lösungen der Grundgleichungen zwei Gruppen, die je nach den Polarisationszuständen, aus denen sie sich ableiten, als magnetische und elektrische Eigenschwingungen bezeichnet werden können. Als Bedingungsgleichung ergibt sich aus den Randbedingungen für die elektrischen Eigenschwingungen dielektrischer Kugeln, wenn $\bar{k}$ ein komplexer, zu bestimmender Parameter ist:

$$\sqrt{\varepsilon}\,\eta'_\nu(\bar{k}\varrho)\,\psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,\bar{k}\varrho) - \psi'_\nu\sqrt{\varepsilon}\,\bar{k}\varrho)\,\eta_\nu(\bar{k}\varrho) = 0, \tag{7}$$

und für die magnetischen Eigenschwingungen derselben

$$\sqrt{\varepsilon}\,\eta_\nu(\bar{k}\varrho)\,\psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,\bar{k}\varrho) - \psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,\bar{k}\varrho)\,\eta'_\nu(\bar{k}\varrho) = 0. \tag{8}$$

Für Kugeln von unendlicher Leitfähigkeit vereinfachen sie sich zu

$$\eta'_\nu(\bar{k}\varrho) = 0 \qquad \text{und} \qquad \eta_\nu(\bar{k}\varrho) = 0. \tag{9}$$

Während jede der letzten Gleichungen (9) $\nu + 1^{\text{ten}}$ bzw. ν^{ten} Grades ist, also im allgemeinen auch $\nu + 1$ bzw. ν Lösungen hat, besitzt jede der Gleichungen (7) und (8) unendlich viele Wurzeln, diese Wurzeln sind komplex; ihre allgemeine Form ist also

$$(\bar{k}\varrho)_\nu^{(s)} = \alpha_\nu^{(s)} - i\,\beta_\nu^{(s)}. \quad \left(\begin{array}{l} \nu = 1 \text{ bis } \infty, \\ s = 1 \text{ bis } \infty \text{ für diel. Kugeln}, \\ s = 1 \text{ bis } \nu + 1 \text{ oder } \nu \text{ für met. Kugeln.} \end{array}\right)$$

Der reelle Teil gibt die Frequenz, der imaginäre die Dämpfungskonstante der Eigenschwingungen an. Die Dämpfung ist Strahlungsdämpfung. Annäherungen für die Frequenzen der Eigenschwingungen liefern die Nullstellen der Funktionen reellen Arguments: $\mathfrak{V}_\nu(k\varrho)$ und $\mathfrak{D}_\nu(k\varrho)$. Einige solchen Nullstellen zugehörige $k\varrho$-Werte, die durch graphische Interpolation gefunden wurden, sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Sie gäben, abgesehen von einem Faktor $\frac{\varrho}{c}$, genau die Frequenzen an, wenn die Eigenschwingungen ungedämpft wären.

Tabelle 1.

s	$\nu = 1$	2	3
1	0,492	0,635	0,778
2	0,841	1,005	0,9558
3	1,191	1,365	—

Tabelle 2.

s	$\nu = 1$	2	3
1	0,345	0,501	0,636
2	0,692	0,86	1,01
3	1,04	1,21	—
4	1,355	—	—

Für die vollkommen reflektierende Kugel ergeben sich als exakte Wurzeln der Bedingungsgleichungen die in den Tabellen 3 und 4 zusammengetragenen Werte [1]).

Tabelle 3.

(s)	$\nu = 1$	2	3
1	$-i\,0,5 - 0,86$	$-i\,1,6$	$-i\,2,17 - 0,87$
2	$-i\,0,5 + 0,86$	$-i\,0,7 - 1,81$	$-i\,2,17 + 0,87$
3	—	$-i\,0,7 + 1,81$	$-i\,0,83 - 2,77$
4	—	—	$-i\,0,83 + 2,77$

Tabelle 4.

(s)	$\nu = 1$	2	3
1	$-i$	$-i\,1,5 - 0,86$	$-i\,2,26$
2	—	$-i\,1,5 + 0,86$	$-i\,1,87 - 1,75$
3	—	—	$-i\,1,87 + 1,75$

[1]) Debye, l. c., S. 75. — Von den Werten der Tabellen (3) und (4) als ersten Annäherungen an die Wurzeln der allgemeinen Gleichungen (7) und (8) ausgehend, kommt Debye zu zweiten Näherungen, indem er — bei Beschränkung auf die elektrischen Eigenschwingungen — aus (7) ein Zusatzglied entwickelt, das mit Hilfe asymptotischer Darstellungen auswertbar ist. Neben die so entstehende Tafel von Eigenschwingungszahlen stellt er eine zweite, die sich aus den Wurzeln der Gleichungen

$$\psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho) = 0\,, \qquad \frac{\psi'_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho)}{\psi_\nu(\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho)} = -\frac{\nu}{\sqrt{\varepsilon}\,k\varrho}$$

ergibt. Diese Gleichungen bekommt man in erster Näherung aus (7) und (8) für sehr große Werte von $\sqrt{\varepsilon}$ und gegen Null konvergierende Werte von $\frac{2\pi\varrho}{\lambda}$. So ergeben sich ähnliche Werte, wie sie die Tabellen (1) und (2) enthalten. Vergleicht man sie mit den Werten, die auf dem Wege über die vollkommen reflektierende Kugel gefunden sind, so zeigt sich, daß diese letzteren in ihnen enthalten sind; es ist also irrig, wenn Debye meint, daß beide Tafeln nebeneinander bestünden. Selbstverständlich fragt es sich, welche Tafel für ein bestimmtes Intervall die bessere Annäherung enthält. Irreführend scheint uns auch die Bemerkung Debyes, daß die auf dem zweiten Wege gefundenen Werte ungedämpft seien. Das trifft nur zu für sehr große Werte von $\sqrt{\varepsilon}$ und für die Eigenschwingungen, die sich dann dicht um den Nullpunkt gruppieren. In diesem Falle sind die Approximationen, die zur Vernachlässigung der Dämpfung führen, zulässig. Dies geht für $\sqrt{\varepsilon} = 9$ aber schon nicht mehr an, wie sich auch aus der Breite der Schwankungsstreifen in Fig. 1 ergibt.

Der erste Teil des Ausdrucks (1) stellt das Störungsfeld der dielektrischen Kugel dar, dessen Phase und Amplitude also wesentlich von a_ν und p_ν abhängt. Die Nenner dieser Koeffizienten stimmen nach (2) formal durchaus mit den linken Seiten der Bedingungsgleichungen (7) und (8) überein, nur daß dort das Argument komplex, in a_ν und p_ν dagegen reell zu nehmen ist; denn die einfallende Welle,

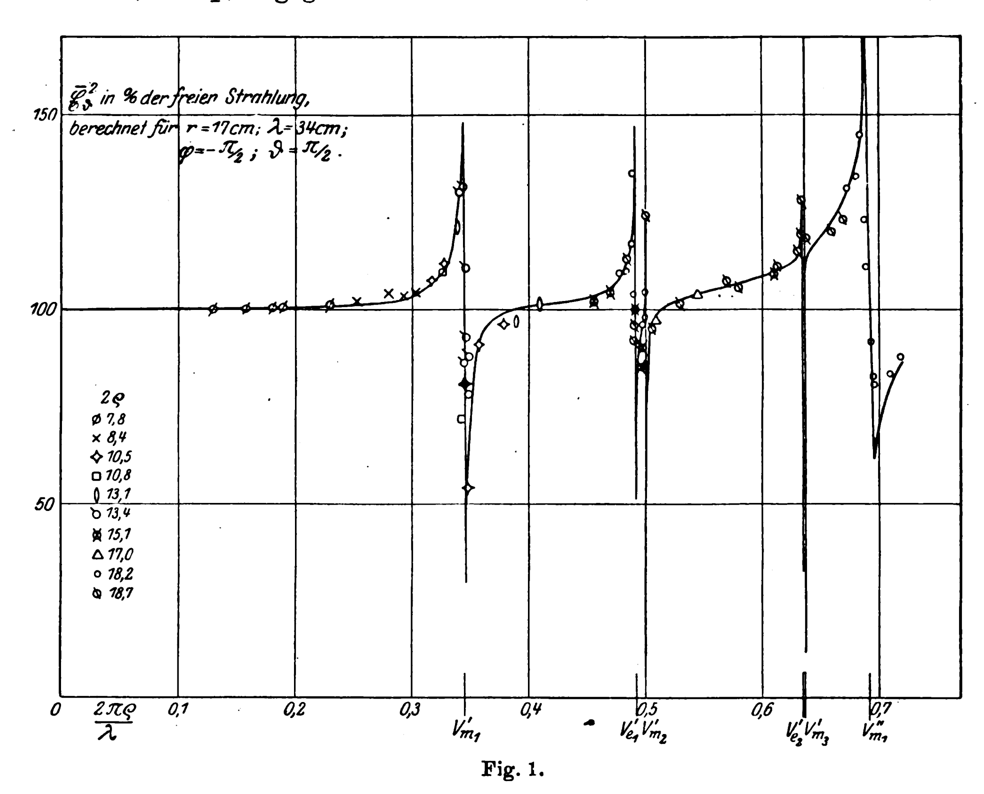


Fig. 1.

von der dies $k\varrho$ abhängt, wird hier als ungedämpft angesetzt. Rückt also die Schwingungszahl der einfallenden Strahlung nahe an eine der Eigenschwingungszahlen der Kugel heran, dann konvergiert der reelle Teil des Nenners eines der a_ν oder p_ν gegen Null, womit die Amplitude des dazugehörigen Teiles der Störung gewaltig ansteigt. Unendlich kann diese Amplitude allerdings nicht werden, da der Nenner von a_ν oder p_ν für kein reelles $\frac{2\pi\varrho}{\lambda}$ verschwindet.

Die Fig. 1 zeigt an den Stellen der Eigenschwingungen, die auf der Abszissenachse markiert sind, entsprechende Schwankungen der Intensität. Das ausgewertete Intervall zeigt sechs solcher Schwan-

kungen, von denen zwei mit elektrischen, die anderen mit magnetischen Eigenschwingungen zusammenfallen. Die Breite der Schwankungsstreifen hängt (ebenso wie bei der anomalen Dispersion) von der Dämpfung der Eigenschwingungen ab.

Das für die vollkommen reflektierende Kugel ausgewertete und in Fig. 2 dargestellte Intervall enthält drei Eigenschwingungen, deren Auswirkungen nicht voneinander zu trennen sind, da ihre Dämpfung recht beträchtlich ist.

Ungedämpfte, kurze elektrische Wellen, wie sie hier vorausgesetzt sind, lassen sich nach **Barkhausen** und **Kurz** mit Elektronenröhren zylindrisch-symmetrischer Anordnung erzeugen, wenn man an das

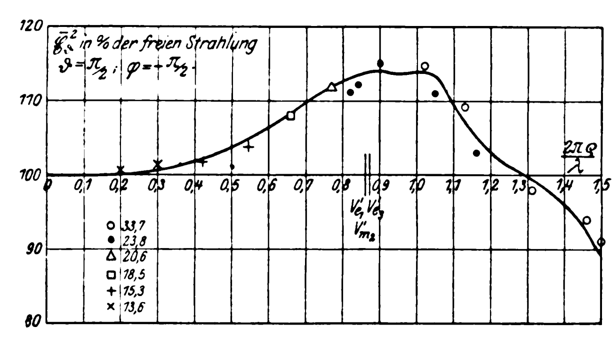


Fig. 2.

Gitter eine positive und an die Anode eine negative Spannung legt. Für die Einzelheiten der benutzten Betriebsanordnung des Senders und Empfängers sei auf eine vorhergehende Arbeit [1]) verwiesen, deren Erfahrungen hier verwandt wurden. Bei Untersuchung des Einflusses der Länge der Antennen des Senders auf die Wellenlänge der Strahlung wurde gefunden, daß dieser sehr gering ist, wogegen die Intensität der Strahlung stark davon abhängt. Zu einer bestimmten Antenne gehört eine bestimmte Wellenlänge maximaler Intensität der ausgesandten Strahlung, die sich gleichzeitig durch besondere Konstanz auszeichnet. Die günstige Antennenlänge liegt meist etwas unterhalb der Viertelwellenlänge, was aber von Röhre zu Röhre wegen der Verschiedenheit ihrer Dimensionen beträchtlich variiert. Zwischen Sender und Empfänger, der aus einem mit einem Galvanometer verbundenen Detektor bestand, konnten dielektrische oder metallische Kugeln gebracht werden. Als dielektrische Kugeln dienten dünn-

[1]) Cl. **Schaefer** und J. **Merzkirch**, ZS. f. Phys. **18**, 173, 1923.



wandige Glaskugeln, die mit destilliertem Wasser gefüllt waren. Die Wandstärke betrug höchstens 1 bis 2 mm. Versuche mit verschiedenen Wellenlängen ergaben, daß die Störung, die durch die ungefüllten Glaskugeln und durch ein Netz aus Hanffäden, in dem sie aufgehängt waren, im Strahlungsfeld erzeugt wurde, unterhalb der Grenzen der übrigen Beobachtungsfehler blieb. Die metallischen Kugeln wurden teils aus diesen Glaskugeln durch Bekleben mit Stanniol hergestellt, teils waren es Hohlkugeln aus Zink, die wir im Institut vorfanden.

Der Aufbau bei den Messungen war so, daß die Verbindungslinie der Mittelpunkte von Sender und Empfänger durch den Mittelpunkt der Kugel ging. Die Antennen des Senders lagen horizontal und zueinander parallel. Die Gesamtheit der Punkte der Kurven in den Figuren 1 und 2, die $(\overline{\mathfrak{E}_\vartheta^2})$ als Funktion von $\frac{2\pi\varrho}{\lambda}$ darstellen, wobei für das festgehaltene $\frac{2\pi r}{\lambda}$ der Wert π gesetzt ist, kann man sowohl durch Variation der Kugelradien erhalten, wie auch durch Variation der Wellenlänge, wobei dann stets $r = \frac{\lambda}{2}$ zu halten ist. Hier wurden beide Wege eingeschlagen. Gab der Sender eine Strahlung, die besonders schwankungsfrei war, dann wurde mit dieser Wellenlänge der ganze Satz der zur Verfügung stehenden Kugeln durchgemessen. Das ging besonders anfänglich gut an, da aber die Zahl der Kugeln beschränkt war und nur zufällig die bei diesen Messungen erhaltenen Punkte in die eigentlich wichtigen Gebiete der Eigenschwingungen fielen, wurden die meisten Meßreihen mit einer oder zwei geeigneten Kugeln gemacht, wobei dann λ $\left(\text{und entsprechend } r = \frac{\lambda}{2}\right)$ zu variieren war. Mit einer Elektronenröhre ist eigentlich jede Wellenlänge innerhalb gewisser Grenzen herstellbar. Man hat nur die Betriebsbedingungen: Heizstrom, Gitter- und Anodenspannung geeignet zu wählen. Da dieselbe Wellenlänge bei verschiedenen Betriebsbedingungen erhältlich ist, die Strahlungen sich dann aber sehr durch ihre Intensität unterscheiden (wurde z. B. bei einem bestimmten Heizstrom, bestimmter Gitterspannung und ohne Aufladung der Anode eine Strahlung von $\lambda = 100$ cm erzeugt, dann war die Strahlung derselben Wellenlänge, bei derselben Heizung, größerer Gitterspannung und einer geringen negativen Anodenspannung von ganz wesentlich größerer Intensität), und da auch — wie oben erwähnt — die schwankungsfreien Strahlungen sich diskontinuierlich auf die Gesamtheit der möglichen Wellenlängen verteilen, war es eine der hauptsächlichen Vorbereitungen auf

die Intensitätsmessungen hinter der Kugel, die für die erwünschten Wellenlängen besonders geeigneten Röhren und die entsprechenden Betriebsbedingungen festzustellen. Die Messungen selbst gingen folgendermaßen vor sich: Nach Prüfung der Wellenlänge an einem Lechersystem, Einstellung der Entfernung Kugelmittelpunkt–Empfänger wurde die Kugel durch Abhängen ganz beiseite geschafft und die freie Strahlung gemessen. Dann wurde die Intensität hinter der eingeschalteten Kugel gemessen. Um bei den weiteren Messungen das Strahlungsfeld frei zu machen, konnte die Kugel ins Dachstuhlgebälk (die Messungen wurden in einem Bodenraum des Dachstuhls von $15 \times 15\,\mathrm{m}^2$ Fläche vorgenommen) hochgezogen werden. In der Nähe der Eigenschwingungen, d. h. wenn die Intensität des Störungsfeldes der Kugel besonders groß ist, mußte sie immer ganz entfernt werden, da sich sonst doch noch Seitenstrahlung bemerklich machte. Über drei Messungen jeder Einstellung wurde gemittelt.

In Fig. 1 sind die gemessenen Werte durch verschiedene Zeichen angemerkt, die die Radien der zu den Messungen verwandten Kugeln angeben.

Die Messungsergebnisse liegen sämtlich in der Nähe der berechneten Kurve und zeigen ganz deutlich das Vorhandensein der Anomalien der Intensität hinter der Kugel an den Stellen der elektrischen und magnetischen Eigenschwingungen: ν'_{e_1}, ν'_{e_2} und ν'_{m_1}, ν''_{m_1}, ν'_{m_2}, ν'_{m_3}. Die dritte magnetische Eigenschwingung erster Ordnung ν'_{m_3} und die zweite elektrische erster Ordnung ν'_{e_2} liegen so dicht beieinander, daß sie nicht zu trennen sind; ihre Maxima liegen innerhalb des Gebietes einer Wellenlängenänderung von 1 mm.

Für metallische Kugeln sind Messungsergebnisse und errechnete Werte in Fig. 2 zusammengetragen. Man erkennt, daß innerhalb des ausgewerteten Intervalls auch hier Theorie und Experiment gut zusammen stimmen.

Die verhältnismäßig unbedeutenden Abweichungen, die die experimentell ermittelten Werte von den theoretischen zeigen, haben ihren Grund in mannigfachen Unzulänglichkeiten. Einmal ist der Detektor (auch ohne Antennen) durchaus nicht punktförmig, mittelt also über ein gewisses ausgedehntes Gebiet, dann sind auch die Störungen durch Reflexion an den Wänden und am Boden trotz der Größe des Beobachtungsraumes nicht ganz zu vermeiden gewesen; Abweichungen der Kugeln von der strengen Kugelform, Fehler der verschiedenen Längenmessungen kommen noch hinzu. Da die Messungen, bei denen auch der Empfänger mit Antennen versehen war, ganz erhebliche Abweichungen von der Theorie ergaben, der Gewinn an Intensität der



aufgefangenen Strahlungen die Mühe der Arbeit einer rechnerischen Auswertung einer dann notwendigen Integration über die Antennen nicht lohnte, wurden die Empfängerantennen bei den Messungen ganz fortgelassen. Die Mittelungen, die der auch dann noch nicht punktförmige Detektor vornimmt, machen es erklärlich, daß für die zu besonders schwach gedämpften Eigenschwingungen gehörigen Minima keine besonders extremen Werte erhalten wurden.

Abgesehen davon darf eine vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden.

Marburg (Lahn), Physik. Inst. d. Universität, im Oktober 1923.

Absolute Entropie und chemische Konstanten mehratomiger Gase.

Von **J. K. Syrkin** in Iwanowo-Wosnessensk (Rußland).

(Eingegangen am 9. April 1924.)

1. Im Ausdrucke für die absolute Entropie als Wahrscheinlichkeitszustand wurde die Konstante betrachtet, welche durch Einführung des Nullzustandes eliminiert wird. 2. Es wurde ein allgemeiner Ausdruck (Gl. 38) für die absolute Entropie der Gase mit n Freiheitsgraden gegeben, wobei die translatorischen und rotatorischen Quanten als äquivalent angenommen wurden. 3. Es wurde ein allgemeiner Ausdruck für die chemische Konstante gegeben (Gl. 39), in welchem außer den universellen Konstanten die Masse der Molekel und die mit den molekularen Dimensionen zusammenfallende Größe enthalten sind. 4. Die berechneten Konstanten wurden mit den Versuchskonstanten verglichen. Unter Berücksichtigung der Grenzen, in denen die Dimensionen der Moleküle bekannt sind, kann man die Resultate als befriedigend ansehen.

Als bindendes Glied zwischen der Entropie als Funktion des Zustandes in rein thermodynamischem Sinne und der Entropie als Funktion des Wahrscheinlichkeitszustandes gilt zweifellos das H-Theorem von Boltzmann. In der Tat gibt die H-Funktion

$$H = \iiint \lg \nu f \,.\, \nu f \, dx \, dy \, dz \tag{1}$$

und der allgemeine Ausdruck für die Entropie

$$S = c_v \lg T + R \lg V + \text{Konst.} \tag{2}$$

$$S = -k H + \text{Konst.} \tag{3}$$

In Verbindung damit kann man für die absolute Entropie den Ausdruck erhalten

$$S = k \lg W + \text{Konst.} \tag{4}$$

Wie ersichtlich, kann die absolute Entropie bestimmt werden, wenn W — die thermodynamische Wahrscheinlichkeit — und die Konstante gegeben sind.

Daß einige Autoren die Konstante ignorieren, ist ein Mangel an Genauigkeit. In diesem Falle werden richtige Resultate für die chemische Konstante idealer Gase durch künstliche Division durch $N!$ erhalten[1]). Sackur[2]), der zuerst einen Ausdruck für die chemische

---

[1]) Planck, Berlin. Ber. 1916, S. 653; auch „Wärmestrahlung", 4. Auflage; Ann. d. Phys. **66**, 365, 1922. Kritik bei Ehrenfest und Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921; Brody, ZS. f. Phys. **6**, 79, 1921.

[2]) Nernst-Festschrift 1912, S. 405.

Konstante durch Division durch $N!$ gab, benutzt in einer späteren Arbeit[1]) einen anderen Weg.

Wenn man die Konstante im Ausdruck (4) nicht ignorieren darf, so muß sie eliminiert werden, was folgendermaßen erreicht wird.

Gesetzt, die Entropie des Gases bei der Temperatur T sei

$$S_T = k \lg W + \text{Konst.}, \tag{5}$$

dann haben wir für S_0 beim absoluten Nullpunkt

$$S_0 = k \lg W_0 + \text{Konst.}, \tag{6}$$

wo W_0 die thermodynamische Wahrscheinlichkeit bei 0^0 abs. bedeutet. Aus (5) und (6) bekommen wir

$$S_T - S_0 = k \lg \frac{W}{W_0}. \tag{7}$$

Dieser Ausdruck gibt die absolute Entropie S. In der Tat ist

$$S = \int_0^T d\,S = S_T - S_0 = k \lg \frac{W}{W_0}. \tag{8}$$

Wie bekannt, bezeichnet W die thermodynamische Wahrscheinlichkeit, d. h. die Zahl der mikroskopischen Arten, vermittelst welcher der gegebene makroskopische Zustand des Gases verwirklicht wird. Wenn wir uns alle N Moleküle des Gases numeriert vorstellen, so wird jeder mikroskopische Zustand durch $3\,N$ Geschwindigkeitskomponenten und $3\,N$ Raumkoordinaten (für ideale Gase) bestimmt. Die Änderung auch nur einer Geschwindigkeitskomponente oder Koordinate gibt einen anderen mikroskopischen Zustand. W stellt folglich eine zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit dar, die dem Produkt der elementaren Wahrscheinlichkeiten gleicht

$$W = W_1 \cdot W_2, \tag{9}$$

wo W_1 die energetische Wahrscheinlichkeit bedeutet, d. h. die Zahl der Arten, vermittelst welcher der gegebene energetische Zustand des Gases verwirklicht wird, der der Gleichung von der Erhaltung der Energie des Systems genügt; W_2, die Raumwahrscheinlichkeit, zeigt, auf wieviel Wegen der gegebene Zustand des Gases im Raume verwirklicht werden kann.

Aus (8) und (9) bekommen wir

$$S = k \lg \frac{W_1\,W_2}{W_0}. \tag{10}$$

[1]) Ann. d. Phys. **40**, 67, 1913.

Berechnen wir nun S für ein ideales einatomiges Gas. Die Gleichung der Energie ist

$$\frac{3}{2} k N T = \frac{m}{2} (v_1^2 + v_2^2 + \cdots v_{3N}^2), \qquad (11)$$

wo k die Boltzmannsche Konstante, N die Avogadrosche Zahl, T die Temperatur, m die Atommasse und $v_1, v_2 \ldots v_{3N}$ Komponenten der Geschwindigkeit bedeuten.

Die Gleichung (11) ist nichts anderes als die einer Hypersphäre im Raume von $3N$ Dimensionen mit dem Radius $\sqrt{\frac{3kNT}{m}}$.

Die Fläche dieser Sphäre ist

$$F = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{3kNT}{m}\right)^{\frac{3N-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}.$$

Da N eine sehr große Zahl ist, so erhalten wir

$$F = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{3kNT}{m}\right)^{\frac{3N-1}{2}} 3N}{\frac{3N}{2}!\ 2}. \qquad (12)$$

Jeder Punkt auf der Oberfläche der Hypersphäre stellt einen von den möglichen, zulässigen Zuständen des Gases dar, welche der Energiegleichung des letzteren genügen. Wir sehen, daß im allgemeinen der energetische Zustand des Gases auf eine unendliche Zahl von Arten verwirklicht werden kann.

Da aber die Entropie eine endliche Bedeutung hat, so bedeutet das, daß man eine Begrenzung einführen, d. h. zulässige und unzulässige Zustände anerkennen muß. Diese Begrenzung kann man sich so denken, daß unsere Hyperfläche derartig in einzelne Gebiete, die wir als identische Gebiete bezeichnen wollen, zerlegt werden muß, daß alle Punkte eines jeden solchen Gebietes als **ein Zustand** betrachtet werden. Dann wird unsere in einzelne Gebiete zerlegte Hyperfläche ein Netz darstellen, wobei die Zahl dieser Gebiete auf der gesamten Hyperfläche die Größe W_1 ergibt.

Nach unseren jetzigen Vorstellungen werden diese Begrenzungen durch Einführung der Quantenbedingungen verursacht.

Aus dem Quantenintegral

$$\int p\, dq = n h \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

in Anwendung auf Gase ist folgender Ausdruck bekannt [1])

$$\int m v d a = n h, \tag{13}$$

woraus wir für die Quantenkomponente der Geschwindigkeit durch Integration längs des Abschnittes a von 0 bis a erhalten

$$v = \frac{h}{m a}. \tag{14}$$

Unsere Hyperfläche hat die Dimension einer (Geschwindigkeit)$^{3N-1}$. Somit bekommen wir für die Größe des identischen Gebietes σ

$$\sigma = \left(\frac{h}{m a}\right)^{3N-1}. \tag{15}$$

Durch Division von (12) durch (15) erhalten wir die Zahl der identischen Gebiete auf unserer Hyperfläche, d. h. eine endliche Zahl von Arten, vermittelst welcher der energetische Zustand verwirklicht wird.

$$W_1 = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{3 k N T}{m}\right)^{\frac{3N-1}{2}} 3 N (m a)^{3N-1}}{\frac{3N}{2}!\, 2 h^{3N-1}}. \tag{16}$$

Das Quantenintegral (13) von $-a$ bis $+a$ ergibt

$$v = \frac{h}{2 m a} \tag{17}$$

und dann hätten wir nur diesen Teil unserer Hypersphäre zu betrachten, welcher alle positiven Werte der Komponenten enthält, d. h. man müßte durch 2^{3N} dividieren; schließlich würden wir für W_1 denselben Wert erhalten.

Was die physikalische Bedeutung von a anbelangt, so fällt dessen Wert, wie es sich später herausstellen wird, mit den Molekulardimensionen zusammen und wir können annehmen, daß a dem Durchmesser der Moleküle gleich sei.

Nun wollen wir W_2 bestimmen, worunter wir, wie gesagt, die Zahl der Arten verstehen, mit Hilfe welcher das Gas das ihm überlassene Volumen V einnehmen kann.

Wenn wir uns vorstellen, daß die Raumkoordinaten beim Übergange von einem Punkte zum anderen sich kontinuierlich ändern können, so würde W_2 unendlich sein. Folglich muß man, um einen endlichen Wert für S zu erhalten, auch hier beschränkende Bedingungen einführen. Ein ideales Gas betrachten wir als eine Gemein-

[1]) Planck, l. c.; Scherrer, Gött. Nachr. 1916, S. 154; Schaposchnikow, Ber. d. Pol. Iwan. Wossn. 6, 1922.

schaft von Kügelchen vom Durchmesser a, zwischen welchen keine Kräfte wirken. Wenn wir uns nun das ganze Gasvolumen V in einzelne Würfel mit der Seite a zerlegt denken, so bekommen wir insgesamt V/a^3 Würfel und nach Numerierung derselben ein eigenartiges Koordinatensystem.

Wir nehmen an, daß die Gasmoleküle sich in den vorhandenen V/a^3 Würfeln auf alle möglichen Arten und Weisen verteilen können. Somit ist W_2 gleich der Zahl der Verwirklichungsarten des Gasraumzustandes, d. h. gleich der Zahl der Aufstellungen aus V/a^3 Elementen je N. Da die Zellen a^3 sowie die Moleküle numeriert sind, so kann hier nur die Rede von Aufstellungen sein und nicht von Kombinationen, weil die Fälle, wo die Moleküle ihre Zellen vertauschen, mikroskopisch verschieden sind.

Ein ideales Gas wird also nicht wie eine Gemeinschaft von Punkten charakterisiert, für welche angenommen wird, daß sie keinen Raum einnehmen, sondern, laut Bedingung, daß das reine Gasvolumen $V - Na^3$ einen großen Wert hat.

W_2 ist also

$$\left.\begin{aligned} W_2 &= \frac{V}{a^3}\left(\frac{V}{a^3}-1\right)\cdots\left(\frac{V}{a^3}-(N-1)\right) \\ &= \frac{V^N}{a^{3N}}\left(1-\frac{a^3}{V}\right)\cdots\left(1-\frac{a^3(N-1)}{V}\right) \\ &= \sim \frac{V^N}{a^{3N}}\left(1-\sum_{\beta=1}^{\beta=N-1}\frac{a^3\beta}{V}\right). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Berücksichtigt man, daß der Ausdruck unter dem Summenzeichen klein ist[1]), so können wir anstatt

$$\frac{V^N}{a^{3N}} e^{-\frac{N^2 a^3}{2V}},$$

nehmen

$$W_2 = \frac{V^N}{a^{3N}}. \tag{19}$$

W_0 ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Nullzustandes. Wir wollen noch bemerken, daß vom Nullzustande ähnlich wie vom Wärmeeffekt einer chemischen Reaktion oder von der Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkte gesprochen werden kann.

Die kinetische Energie bei 0° ist gleich 0, folglich fehlen die Komponenten der Geschwindigkeiten. W_0 zeigt nur die Raumwahrscheinlichkeit an.

---

[1]) Über die „Empfindlichkeit" bei der Berechnung der Entropie vgl. H. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig-Berlin 1916, S. 10.

Beim Nullzustande denken wir uns das bloße Gasvolumen gleich Null

$$V - a^3 N = 0$$

oder

$$V = N a^3.$$

Wir haben also N Zellen. Die Zahl der Arten, vermittelst welcher N Moleküle in N Zellen betrachtet werden können, ist gleich $N!$

$$W_0 = N! \tag{20}$$

Wenn wir die Gleichungen (16), (19) und (20) in die Gleichung (10) einführen, so bekommen wir für die absolute Entropie eines idealen Gases

$$S = k N \lg \frac{(2 \pi m k T)^{3/2} V e^{5/2}}{N h^3}. \tag{21}$$

Für die chemische Konstante haben wir

$$C = \frac{S_1 - c_p + k N \lg k N}{k N}, \tag{22}$$

wo S_1 aus der Gleichung

$$S = c_v \log T + R \lg V + S_1 \tag{23}$$

erhalten werden kann.

Aus (21), (22) und (23) erhalten wir

$$C = \lg \frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}, \tag{24}$$

den bekannten Ausdruck für die chemische (Nernstsche) Konstante idealer Gase, der zuerst von Sackur[1]), unabhängig von Tetrode[2]), später von Stern[3]) und anderen gegeben wurde und der die Versuchsergebnisse befriedigend darstellt[4]).

Es scheint uns, daß die Entropie laut Formel (8) den Vorzug hat, daß hier die Wahrscheinlichkeit sich im Zähler und Nenner befindet und, da sie zugleich berechnet wird, mögliche Fehler vermieden werden.

Wenn, wie wir sagten, a der Durchmesser der Molekel ist, so erhalten wir gemäß Formel (17) für das Quant der Energie ε

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8 m a^2}. \tag{25}$$

Wird dieser Wert in den Ausdruck für die spezifische Wärme des Heliums nach der Funktion von Einstein eingesetzt, so bekommen wir:

$$C_v = \frac{3}{2} R \left(\frac{h^2}{8 m a^2 k T}\right)^2 \frac{e^{\frac{h^2}{8 m a^2 k T}}}{\left(e^{\frac{h^2}{8 m a^2 k T}} - 1\right)^2}.$$

---

1) l. c.

2) Ann. d. Phys. **38**, 434; **39**, 255, 1912.

3) Phys. ZS. **14**, 629, 1913; ZS. f. Elektrochem. **25**, 66, 1919.

4) Nernst, Die theoret. und experim. Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 1918, S. 151; Henglein, ZS. f. Phys. **12**, 245, 1922.

Da $h = 6{,}525 \cdot 10^{-27}$, $m = 4 \cdot 1{,}64 \cdot 10^{-24}$, $k = 1{,}369 \cdot 10^{-16}$, $R = 1{,}985$, a der Durchmesser des Heliumatoms $= 1{,}48 \cdot 10^{-8}$ nach der Theorie von Clausius-Mossotti aus dem Brechungsexponenten bzw. der Dielektrizitätskonstante, so bekommen wir für $T = 93^0$, $C_v = 2{,}95$. K. Scheel und Heuse[1]) haben 2,949 gefunden. Das dient uns außerdem als Hinweis, daß die eingeführte Größe a die Größenordnung 10^{-8} hat und mit den Molekulardimensionen zusammenfällt.

Die allgemeine theoretische Berechnung der chemischen Konstante einatomiger Gase, welche eine Bedeutung für die Bestimmung der Dampfspannung hat, genügt nicht zur Anwendung im chemischen Gleichgewicht. In Wirklichkeit fordert die einfachste chemische Reaktion, z. B. die Dissoziation zweiatomiger Gase, die Kenntnis der chemischen Konstanten zweiatomiger Moleküle. Somit erhält die Frage der theoretischen Ableitung der chemischen Konstanten mehratomiger Gase eine große Bedeutung für die physikalische Chemie. Dennoch herrscht in dieser Frage keine vollständige Einigkeit der Meinungen. Die Formeln von Ehrenfest und Trkal[2]), welche eine „Symmetriezahl" einführen, ferner von Sackur[3]) und Partington[4]) unterscheiden sich etwas voneinander. Eine aus der Thermodynamik und kinetischen Theorie kombinierte Formel, ähnlich der von Stern[5]) für einatomige Gase, existiert noch nicht für mehratomige.

Wir wollen noch darauf hinweisen, daß in den Formeln der erwähnten Autoren für die chemische Konstante zusammengesetzter Gase unvermeidliche Trägheitsmomente figurieren, die nicht genau bekannt sind.

Wie bekannt, werden zweiatomige ideale Gase durch fünf Freiheitsgrade charakterisiert, wovon man drei als translatorische und zwei als rotatorische annimmt. Die Zerlegung dieser Bewegungen würde uns zum Hyperellipsoid im $5N$-dimensionalen Raume führen. Uns aber scheint es, daß die Entropie einfacher berechnet werden kann, wenn wir alle Freiheitsgrade als äquivalent annehmen. Wir können die Moleküle eines zweiatomigen Gases energetisch als diejenigen eines einatomigen im fünffach dimensionalen Geschwindigkeitsraume betrachten. Wir nehmen nun alle Freiheitsgrade, sowie die trans-

---

1) Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913.
2) l. c.
3) l. c.
4) Phil. Mag. (6) **44**, 988, 1922.
5) l. c.

latorischen und rotatorischen Energiequanten als äquivalent an, was zulässig ist, da die spezifische Wärme zweiatomiger Gase mit der Temperatur fast gar nicht fällt (Ausnahme bildet nur Wasserstoff, der von $c_v = {}^5/_2 R$ bis $c_v = {}^3/_2 R$ sinkt). Das bedeutet, daß die Freiheitsgrade untereinander nicht unterscheidbar sind.

Die Energiegleichung zweiatomiger Gase bekommt dann folgenden Ausdruck

$$\frac{5}{2} k N T = \frac{m}{2} (v_1^2 + v_2^2 + \cdots v_{5N}^2). \tag{26}$$

Hier ist m die Masse der Moleküle.

Das identische Gebiet σ_1 ist der Gleichung (15) analog

$$\sigma_1 = \left(\frac{h}{m a}\right)^{5N-1}. \tag{27}$$

Ebenso, wie vorher, bekommen wir nach der Gleichung (12) die Hypersphärenfläche $5 N$ Dimensionen mit dem Radius $\sqrt{\frac{5 k N T}{m}}$

$$F_1 = \frac{\pi^{\frac{5N}{2}} \left(\frac{5 k N T}{m}\right)^{\frac{5N-1}{2}} 5 N}{\frac{5N}{2}!\, 2}. \tag{28}$$

Dividiert man (28) durch (27), so erhalten wir die energetische Wahrscheinlichkeit W_z eines zweiatomigen Gases

$$W_z = \frac{5 N . \pi^{\frac{5N}{2}} \left(\frac{5 k N T}{m}\right)^{\frac{5N-1}{2}} (m a)^{5N-1}}{\frac{5N}{2}!\, 2 . h^{5N-1}}. \tag{29}$$

Was die Raum- und Nullwahrscheinlichkeit betrifft, so bleiben sie dieselben wie für einatomige Gase.

Wir bekommen also für die absolute Entropie zweiatomiger Gase

$$S_z = k \lg \frac{W_z W_2}{W_0}. \tag{30}$$

Aus (30), (29), (19) und (20) finden wir

$$S_z = k N \lg \frac{(2 \pi m k T)^{5/2} a^2 V e^{7/2}}{N h^5}. \tag{31}$$

Hier bedeutet a wie früher den Durchmesser der Molekel. Für die chemische Konstante zweiatomiger Gase erhalten wir aus (31), (22) und (23)

$$C_z = \lg \frac{(2 \pi m)^{5/2} k^{7/2} a^2}{h^5}. \tag{32}$$

Analog finden wir die absolute Entropie für dreiatomige Gase mit sechs Freiheitsgraden. Seine energetische Wahrscheinlichkeit finden wir, indem wir eine dreiatomige Molekel als eine einatomige im sechsdimensionalen Geschwindigkeitsraume betrachten.

Die Energiegleichung ist

$$3\,k N T = \frac{m}{2}\,(v_1^2 + v_2^2 + \cdots + v_{6N}^2).$$

Für die Hypersphärenfläche im $6N$-dimensionalen Raume bekommen wir

$$F = \frac{\pi^{3N}\left(\frac{6\,k N T}{m}\right)^{\frac{6N-1}{2}} \cdot 3\,N}{3\,N!}. \tag{33}$$

Das identische Gebiet ist gleich

$$\sigma_d = \left(\frac{h}{m\,a}\right)^{6N-1}. \tag{34}$$

Für die energetische Wahrscheinlichkeit W_d eines dreiatomigen Gases bekommen wir aus (33) und (34)

$$W_d = \frac{3\,N.\,\pi^{3N}\left(\frac{6\,k N T}{m}\right)^{\frac{6N-1}{2}}(m\,a)^{6N-1}}{3\,N!\;h^{6N-1}}. \tag{35}$$

Schließlich für die absolute Entropie dreiatomiger Gase

$$S_d = \frac{W_d W_2}{W_0} = k N \lg \frac{(2\,\pi\,m\,k\,T)^3 a^3 V e^4}{N h^6}. \tag{36}$$

Analog bekommen wir für die chemische Konstante eines Gases mit sechs Freiheitsgraden

$$C_d = \lg \frac{(2\,\pi\,m)^3 k^4 a^3}{h^6}. \tag{37}$$

Betrachten wir den Ausdruck für die Entropie der Gleichungen (21), (31) und (36), so sehen wir, daß er verallgemeinert werden kann. Die absolute Entropie S_n eines idealen Gases mit der Masse m und n Freiheitsgraden bekommt dann folgenden Ausdruck:

$$S_n = k N \lg \frac{(2\,\pi\,m\,k\,T)^{\frac{n}{2}} a^{n-3} V e^{1+\frac{n}{2}}}{N h^n}. \tag{38}$$

Ebenfalls finden wir einen allgemeinen Ausdruck für die chemische Konstante C_n eines beliebigen Gases mit n Freiheitsgraden

$$C_n = \lg \frac{(2\,\pi\,m)^{\frac{n}{2}} k^{1+\frac{n}{2}} a^{n-3}}{h^n}. \tag{39}$$

Unser Ausdruck (39) hat, wie es uns scheint, den Vorzug, daß er nicht enthält: 1. Symmetriezahlen als neue Größen, 2. Trägheitsmomente, deren Berechnung einstweilen unmöglich ist, insbesondere für dreiatomige Gase, die drei Momente besitzen und einer speziellen Zusatzhypothese des Molekelmodelles zur Berechnung der Momente bedürfen. Bei unserem heutigen Wissensstande leidet der Bau eines solchen Modells, insbesondere für zusammengesetzte Gase an Willkür. 3. In unserem Ausdruck stehen außer den konstanten Größen nur die Masse der Moleküle und deren Durchmesser. Nehmen wir für h und k den schon erwähnten Wert $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ an und subtrahieren 6,006, da die chemische Konstante in Atmosphären ausgedrückt wird, und rechnen wir mit den gewöhnlichen Logarithmen, so erhalten wir:

$$C_z = 11{,}938 + 2 \lg a + {}^5/_2 \lg M,$$
$$C_d = 18{,}699 + 3 \lg a + 3 \lg M.$$

Hier bedeutet M das Grammolekulargewicht.

Wir benutzen in allen unseren Berechnungen den auf Grund der Clausius-Mossottischen Theorie aus den Brechungsexponenten n abgeleiteten Durchmesser

$$\frac{4}{3} \pi r^3 N = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

wo r den Radius der Molekel bedeutet.

Nur beim Wasserstoff bedienen wir uns des Durchmessers nach dem Modelle von Bohr-Debye. Obwohl dieses Modell nicht ganz genau ist, ist es dennoch bisher die beste Annäherung.

Gas	$r \cdot 10^8$	$C_{ber.}$	$C_{gefunden}$	Gas	$r \cdot 10^8$	$C_{ber.}$	$C_{gefunden}$
H_2 . . .	0,5	— 3,3	— 3,77	HJ . . .	1,74	2,2	
N_2 . . .	1,2	0,3	— 0,05	CO . . .	1,25	0,35	— 0,04
O_2 . . .	1,17	0,45	0,53—1,02	NO . . .	1,2	0,4	0,92 (?)[1]
Cl_2 . . .	1,65	1,6	— 0,91—0,42	H_2O . .	1,13	— 0,48	— 1,93
Br_2 . . .	1,87	2,5	1,01—1,84	H_2S . .	1,52	0,71	—
J_2 . . .	2,26	3,2	1,84—3,49	CO_2 . .	1,38	0,94	— 0,4
HCl . .	1,37	0,71	—	SO_2 . .	1,58	1,6	—
HBr . .	1,5	1,6	—				

Was die Versuchsprüfung anbelangt, so ist hier hauptsächlich das Zusammenfallen der Ordnungsgröße aus zwei Gründen wichtig.

Der Versuch gibt manchmal für C verschiedene Resultate, abhängig davon, ob die chemische Konstante aus der Dampfspannung

[1]) Die Ermittlung der chemischen Konstante aus der Verdampfungswärme ist nicht möglich, da über die spezifische Wärme des festen NO keinerlei Messungen vorliegen. Goldschmidt, ZS. f. Phys. 20, 159, 1923.



oder aus chemischen Gleichgewichtsreaktionen erhalten wird [1]). Außerdem kann ein Fehler bei der Berechnung einer Konstante einen Fehler bei der Berechnung der anderen zur Folge haben. So z. B. bestimmt man C_{NO} beim Versuche aus dem Ausdrucke

$$2\, C_{NO} = 1{,}088 + C_{O_2} + C_{N_2}$$

und folglich hängt dieser Wert von der Kenntnis von C_{N_2} und C_{O_2} ab; währenddessen gibt die Erfahrung für C_{O_2} schwankende Werte von 0,53 bis 1,02.

Man muß damit rechnen, daß der Durchmesser der Moleküle im Ausdrucke für die chemische Konstante keine genau bekannte Größe und Schwankungen unterworfen ist, abhängig von den Berechnungsmethoden [2]).

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechnisches Institut.

[1]) Langen, ZS. f. Elektr. **25**, 25, 1919; R. Cox, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 541.
[2]) Herzfeld, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **19**, 259, 1922.

Über das Auftreten von Schwebungen bei rückgekoppelten Schwingungen. III.

Von **Kurt Heegner** in Berlin.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1924.)

Eine Theorie gekoppelter Kreise wird vermittelst einer rationalen Funktion komplexen Argumentes gegeben und für primäre Rückkopplung an dem Symmetriefall bei drei Systemen näher ausgeführt. Die Untersuchung findet Anwendung bei der Herstellung dreier Frequenzen, welche auf zweierlei Arten erzeugt werden. Die Änderung der Eigenschwingung des Tertiärsystems gibt zu einer besonderen Untersuchung Anlaß. Die Schlußbemerkung betrifft das „Ziehen".

Zwei Arten von Schwebungen in gekoppelten Kreisen wurden bei rückgekoppelten Schwingungen erörtert [1]). Die erste Art hatte ein negatives Gittergleichpotential, welches von der Amplitude abhängig ist, zur Voraussetzung, die zweite Art eine Phasenverschiebung zwischen Anodenwechselspannung und -strom, welche von der mittleren Steilheit abhängig ist. Bei drei Kreisen gibt es Vorgänge, die keine besondere Abänderung der Rückkopplung erfordern. Um dies zu zeigen, ist zunächst die Theorie dreier Kreise zu entwickeln. Die Untersuchung wird jedoch auf gewöhnliche primäre Rückkopplung beschränkt.

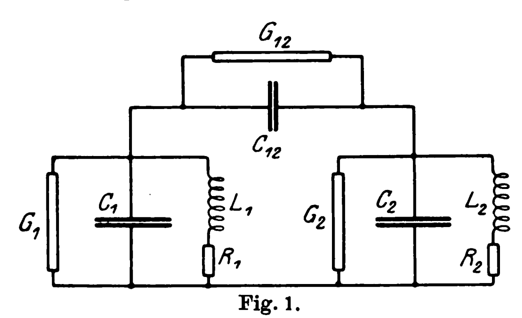


Fig. 1.

a) Theorie gekoppelter Systeme. Es seien elektrische Systeme gegeben. Jeder Selbstinduktion L werde ein Widerstand R zugeordnet, jeder Kapazität C eine Ableitung G. Ist das Kopplungsglied ein Kondensator wie in Fig. 1, so werde auch diesem eine Ableitung erteilt. Bei gewöhnlicher primärer Rückkopplung erhält dasjenige System, welches erregt wird, eine negative Ableitung. Für die im ersten Teile der Untersuchung in Fig. 2 gegebene Schaltung ist dies unmittelbar einzusehen. Wir schreiben zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} Ln + R &= \mathfrak{L}, \\ Cn + G &= \mathfrak{C}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

---

1) ZS. f. Phys. **13**, 392—404, 1923 und **19**, 246—270, 1923.

und zwar bedeutet

$$n = -\delta + i\nu. \tag{2}$$

Für zwei Schwingungskreise ergibt sich zur Berechnung von n die Gleichung

$$\frac{\mathfrak{L}_1}{\mathfrak{C}_1 \mathfrak{L}_1 + 1} + \frac{1}{\mathfrak{C}_{12}} + \frac{\mathfrak{L}_2}{\mathfrak{C}_2 \mathfrak{L}_2 + 1} = 0. \tag{3}$$

Sobald gesetzt wird

$$\mathfrak{C}'_1 = \mathfrak{C}_1 + \mathfrak{C}_{12}, \qquad \mathfrak{C}'_2 = \mathfrak{C}_2 + \mathfrak{C}_{12}, \tag{4}$$

läßt die Gleichung die Umformung zu:

$$(\mathfrak{C}'_1 \mathfrak{L}_1 + 1)(\mathfrak{C}'_2 \mathfrak{L}_2 + 1) = \mathfrak{C}^2_{12} \mathfrak{L}_1 \mathfrak{L}_2. \tag{5}$$

Im zweiten Teil der Untersuchung[1]) wurde bereits der Nachweis geführt, daß die Theorie gekoppelter Systeme in erster Annäherung auf die Betrachtung von rationalen Funktionen komplexen Argumentes zurückgeführt werden kann. Die Voraussetzungen dieser Theorie sind, daß die Eigenschwingungen der einzelnen Kreise nahe beieinander liegen und die Kopplungen unter ihnen lose sind. Um eine vollständige Entwicklung zu erreichen, ersetzen wir die Gleichung (5) durch folgende:

$$(n^2 + 2h_1 n + \gamma_1^2)(n^2 + 2h_2 n + \gamma_2^2) = (2h\gamma)^2 c^2, \tag{6}$$

in welcher h und γ Dämpfung und Eigenschwingung eines dritten Kreises und c eine entsprechend definierte komplexe Größe bedeuten. Jedoch soll γ in der Nähe von γ_1 und γ_2 liegen. Wir setzen

$$n^2 + 2hn + \gamma^2 = 2h\gamma w i \tag{7}$$

und finden die Annäherung

$$n = -h(1-w) + i\gamma. \tag{8}$$

Ferner setzen wir

$$\left.\begin{aligned} n^2 + 2h_1 n + \gamma_1^2 &= 2h\gamma(w - z_1)i, \\ n^2 + 2h_2 n + \gamma_2^2 &= 2h\gamma(w - z_2)i. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Nach Subtraktion dieser Gleichungen von (7) und Einführung der Größen $\gamma_1 - \gamma = \varepsilon_1$ und $\gamma_2 - \gamma = \varepsilon_2$ liefert die erste Annäherung

$$\left.\begin{aligned} z_1 &= 1 - \frac{h_1}{h} + i\frac{\varepsilon_1}{h}, \\ z_2 &= 1 - \frac{h_2}{h} + i\frac{\varepsilon_2}{h}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Führt man (9) in (6) ein, so erhält man die Gleichung

$$\begin{vmatrix} (w - z_1)i & c \\ c & (w - z_2)i \end{vmatrix} = 0. \tag{11}$$

[1]) Vgl. Teil II, Abschnitt d).

Die entsprechende Gleichung für drei Kreise lautet

$$\begin{vmatrix} (w-z_1)\,i & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & (w-z_2)\,i & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & (w-z_3)\,i \end{vmatrix} = 0, \tag{12}$$

und ebenso erhält man für μ Kreise eine Determinante μten Grades. In den folgenden Abschnitten werden die Größen w und z_1 als Variable betrachtet. In dieser Abhängigkeit nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$z_1 = w + \frac{\varphi_2(w)}{\varphi_1(w)}, \tag{13}$$

und zwar bedeutet $\varphi_1(w)$ eine rationale ganze Funktion vom Grade $\mu - 1$ und $\varphi_2(w)$ eine solche vom Grade $\mu - 2$. (13) kann somit nach Partialbruchzerlegung geschrieben werden

$$z_1 = w + \frac{c_2}{w - z'_2} + \frac{c_3}{w - z'_3} + \cdots \frac{c_\mu}{w - z'_\mu}, \tag{14}$$

sobald $\varphi_1(w)$ voneinander verschiedene Nullstellen hat. Ebenso läßt (13) die Entwicklung in einen Kettenbruch zu:

$$z_1 = w + \cfrac{c_2}{w - z'_2 + \cfrac{c_3}{w - z'_3 + \cdots + \cfrac{c_\mu}{w - z'_\mu}}}, \tag{15}$$

sobald der Grad von $\varphi_2(w)$ nicht kleiner als $(\mu - 2)$ ist und jede folgende Funktion in der Entwicklung nur um einen Grad kleiner als die voraufgehende ist. Aus diesen Darstellungen kann man folgern: Geht die Erregung des Systems von μ Kreisen nur vom Primärkreis aus, so kann in diesem derselbe Stromverlauf erzeugt werden durch ein solches System, in welchem die $(\mu - 1)$ übrigen Kreise nur mit dem Primärkreis, nicht untereinander gekoppelt sind, oder in welchem die Kreise bezüglich ihrer Kopplung eine Kette bilden [1]).

b) Theorie zweier Kreise bei primärer Rückkopplung. Zur Einführung betrachten wir zunächst zwei Kreise. Es werde

---

[1]) Eine weitere Anwendung der Determinante μten Grades ergibt sich für den Fall, daß alle Kopplungsgrößen reell sind und die Determinante symmetrisch ist [in (12) $c_{12} = c_{21}$, $c_{13} = c_{31}$, $c_{23} = c_{32}$], ferner alle z rein imaginär sind, also alle Kreise gleiche Dämpfung haben. Man erhält für wi eine Gleichung, die in der Astronomie als Säkulargleichung bezeichnet wird. Diese hat als solche μ reelle Wurzeln, so daß auch alle Schwingungen die gleiche Dämpfung besitzen. Dies Ergebnis ist indessen schon aus der ursprünglichen Gleichung zu erkennen, indem diese bei Kraftkopplung nach Ausübung der Substitution $n = n' - h$ und Reduktion der Kopplungsgrößen in den Fall der ungedämpften Kreise übergeht.

$z_2 = 0$ oder zufolge a) (10) $h = h_2$ und $\gamma = \gamma_2$ gesetzt. Die nähere Bestimmung der komplexen Größe c erfolgt durch Vergleich von a) (5) und (6):

$$2 h_2 \gamma_2 c = \frac{\gamma_2}{\sqrt{C'_1 C'_2}} (C_{12} \gamma_2 - i g_{12}).$$

Die explizite Entwicklung des imaginären Teiles von c ergibt

$$-\sqrt{\frac{C'_2}{C'_1}} \frac{g_{12}}{g_{12} + g_2 + \frac{R_2 C'_2}{L_2}}.$$

Diese von der Widerstandskopplung herrührende Größe kann nur in dem Falle größer als die Einheit werden, wenn $C_2 > C_1$ ist oder, da $L_1 C_1 \sim L_2 C_2$, wenn $L_1 > L_2$ ist. Der im zweiten Teil der Untersuchung durch Fig. 10 wiedergegebene Fall, für welchen c den Wert $1{,}5 - 1{,}3\,i$ hat, ist daher nur unter dieser Bedingung möglich.

Für $z_2 = 0$ geht die Gleichung a) (11) über in

$$w (w - z_1) + c^2 = 0. \tag{1}$$

Stationäre Schwingungszustände werden zufolge a) (8) erhalten, wenn der reelle Teil von w gleich der Einheit wird:

$$w = 1 + i v. \tag{2}$$

Setzt man alle solche Werte in (1) ein, so beschreibt z_1 in der Ebene der komplexen Zahlen eine Kurve, die im zweiten Teil der Untersuchung als Nullkurve bezeichnet wurde. Daß diese Kurve primäre Rückkopplung darstellt, kann unmittelbar aus a) (5) eingesehen werden. Denn mit G_1 ändert sich nur h_1, und zwar wächst mit $- G_1$ auch $- h_1$. Die Nullkurve betrachten wir in den Variablen

$$-\frac{h_1}{h_2} = r, \qquad \frac{\varepsilon_1}{h_2} = y, \tag{3}$$

indem r Ordinate und y Abszisse sei. Es wird

$$z_1 = 1 + r + i y. \tag{4}$$

Ferner teilen wir auch c^2 und c in den reellen und imaginären Teil:

$$c^2 = a + b i = (\alpha + \beta i)^2. \tag{5}$$

(2), (4), (5), in (1) eingesetzt, ergibt

$$(1 + i v)[- r + i (v - y)] + a + b i = 0. \tag{6}$$

Die Trennung von Reellem und Imaginärem ergibt zwei Gleichungen, von denen die eine in v linear, die andere quadratisch ist:

$$\left.\begin{aligned} v (r - 1) + (y - b) &= 0, \\ v^2 - v y + (r - a) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

In der ersten Gleichung wird die linke Seite identisch zu Null für die Werte

$$r = 1, \qquad y = b. \tag{8}$$



Diese in die zweite Gleichung eingesetzt, ergibt zwei Werte für v:

$$v^2 - vb + 1 - a = 0. \tag{9}$$

Hiermit ist der Doppelpunkt der rationalen kubischen Kurve gefunden, in welchem die Dämpfung sowohl von der einen wie von der anderen Schwingung zu Null wird. Für die Untersuchung von Doppelpunkten sind drei Fälle zu unterscheiden. Die quadratische Gleichung in (9) hat imaginäre Wurzeln, und der Doppelpunkt ist ein isolierter. Die beiden Wurzeln sind reell, jedoch einander gleich. Sodann erreicht die Kurve den Doppelpunkt, bildet aber in ihm eine Spitze. Im dritten Fall sind die beiden Wurzeln reell und voneinander verschieden. Die Kurve schneidet sich selbst im Doppelpunkt. Die Wurzeln werden einander gleich für

$$b^2 + 4(a - 1) = 0.$$

Drückt man indessen a und b durch α und β nach (5) aus, so erhält man

$$\alpha = 1. \tag{10}$$

Daher läßt sich das Ergebnis einfacher herleiten, indem die Kurve eine Spitze bildet, sobald ein Verzweigungspunkt der Funktion komplexen Argumentes in (1) auf ihr liegt. Die Verzweigungspunkte ergeben sich aus $\frac{dz_1}{dw} = 0$, und man findet in der w-Ebene

$$w = c = \alpha + \beta i.$$

Soll dieser Wert einen Punkt der Kurve liefern, so muß zufolge (2) $\alpha = 1$ werden.

c) Kurventheoretische Untersuchung an drei Kreisen. Für die in a) (14) gegebene Partialbruchzerlegung benötigt man die Nullstellen des Nenners $\varphi_1(w)$. Wir bevorzugen daher die Kettenbruchentwicklung in a) (15), welche nur rationale Rechenoperationen verlangt, und schreiben die Gleichung für drei Kreise in der Form

$$z = w + \cfrac{a}{(w - z_2) + \cfrac{b}{(w - z_3)}}. \tag{1}$$

Sind die Koeffizienten a, b, z_2, z_3 reell, so haben die zu untersuchenden Kurven eine Symmetriegerade, indem zu konjugiert komplexen Werten von w auch konjugiert komplexe Werte von z gehören. Dieser Fall, in welchem alle kurventheoretischen Kriterien noch leicht angegeben werden können, hat das Hauptinteresse. Ein solcher Fall liegt vor, wenn bei elektrischen Systemen der Sekundärkreis mit dem Primärkreis, der Tertiärkreis mit dem Sekundärkreis magnetisch gekoppelt



wird, und der Tertiärkreis auf den Sekundärkreis abgestimmt wird. Wir nehmen an, daß $\gamma = \gamma_2 = \gamma_3$ und $h = h_3$ ist und setzen

$$\left.\begin{aligned} z &= 1 + r + iy, \\ z_2 &= 1 - r_2, \\ z_3 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Zur Auffindung der stationären Schwingungszustände gibt man der Größe w die Werte $1 + iv$ und berechnet den reellen und imaginären Teil der Größe z. Auf solchem Wege werden r und y als rationale Funktionen von v dargestellt:

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{a}{\Delta}(v^2 r_2 + r_2 + b), \\ y &= v - \frac{av}{\Delta}(v^2 + 1 - b), \\ \Delta &= (v^2 - r_2 - b)^2 + v^2(1 + r_2)^2. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Um eine Anwendung von dieser Formel zu machen, beschäftigen wir uns mit folgender Lösung:

$$v = 0, \quad y = 0, \quad r = \frac{a}{r_2 + b}. \tag{4}$$

Die entsprechende Lösung in der Theorie zweier Kreise habe ich bei Veränderung der Eigenschwingung des Sekundärkreises in einer früheren Arbeit [1]) als Generatorlösung bezeichnet. Im folgenden werde sie Hauptlösung genannt. Im Gegensatz zur Theorie zweier Kreise findet sich, daß diese sowohl Maximum als auch Minimum der Kurve sein kann. Setzt man den Wert für r in (4) in die erste Gleichung von (3) ein, so erhält man

$$v^2[v^2 + 1 - b(r_2 + 2)] = 0. \tag{5}$$

Alle vier Werte werden einander gleich, wenn

$$b_0 = \frac{1}{r_2 + 2}. \tag{6}$$

Bei dieser Kopplung zwischen Sekundär- und Tertiärkreis geht daher das Maximum in ein Minimum über.

Die weitere Entwicklung gibt die kurventheoretische Diskussion. Die Abhängigkeit zwischen r und y stellt eine rationale Kurve fünften Grades dar und hat als solche sechs Doppelpunkte. Zwei von diesen Doppelpunkten sind die imaginären unendlich fernen Kreispunkte

$$r : y : 1 = 1 : \pm i : 0. \tag{7}$$

Übt man nämlich auf die Variable z in (1) eine beliebige lineargebrochene Substitution aus, so entsteht wieder eine Funktion, die

---

1) Arch. f. Elektrotechn. 9, 127, 1920.

in z vom ersten Grade und in w vom dritten Grade ist. Die abgeleitete rationale Kurve in (3) geht daher durch eine solche Transformation in eine solche vom sechsten Grade, in speziellen Fällen von kleinerem Grade über. Dies ist aber nur möglich, wenn die Punkte in (7) Doppelpunkte der Kurve sind. Aber die Punkte sind imaginär und somit folgt, daß bei primärer Rückkopplung höchstens vier reelle Doppelpunkte auftreten können[1]). Die Bemerkung gilt allgemein, indessen tritt für den Symmetriefall die Besonderheit hinzu, daß in der Resonanz $y = 0$ außer der Hauptlösung noch zwei Doppelpunkte liegen. Dies ist unmittelbar einzusehen, denn solch einem Punkt entspricht nicht nur $1 + iv$, sondern auch $1 - iv$. Die noch übrigbleibenden zwei Doppelpunkte liegen im allgemeinen außerhalb der Resonanz symmetrisch zu der Geraden $y = 0$. Für die Berechnung dieser Doppelpunkte geben wir (1) die Form

$$(z - w)\left[(w - z_2)\,w + b\right] - a w = 0, \tag{8}$$

und der Übergang zu reellen Werten liefert eine quadratische und eine kubische Gleichung in v:

$$\left.\begin{aligned} v^2(-r + r_2 + 1) - v y (r_2 + 1) + r (r_2 + b) - a &= 0, \\ (v - y)(v^2 - r_2 - b) + v r (r_2 + 1) - v a &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Für $y = 0$ gehen die Gleichungen über in

$$\left.\begin{aligned} v^2(-r + r_2 + 1) + r r_2 + r b - a &= 0, \\ v(v^2 - r_2 - b + r r_2 + r - a) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Wird der Faktor v in der zweiten Gleichung, welcher der Hauptlösung angehört, entfernt und die erste Gleichung subtrahiert, so folgt

$$(v^2 + 1 - b)(r - r_2) = b(1 + r_2). \tag{11}$$

Die zweite Gleichung in (10) formen wir um zu

$$(v^2 + 1 - b) + (r - 1)(r_2 + 1) - a = 0, \tag{12}$$

und die Elimination von $v^2 + 1 - b$ ergibt die gesuchte quadratische Gleichung für r

$$(r - r_2)(r - 1 - a^*) + b = 0, \tag{13}$$

indem zur Abkürzung

$$a^* = \frac{a}{r_2 + 1} \tag{14}$$

gesetzt ist. Um noch die beiden Doppelpunkte zu finden, welche symmetrisch zur Resonanz liegen, dividieren wir die kubische Funktion von v in (9) durch die quadratische Funktion von v und setzen die

[1]) Bei primärer und sekundärer Rückkopplung ist eine völlige Durchdringung beider Schleifen möglich, so daß alle sechs Doppelpunkte reell werden.

beiden Koeffizienten der linearen Restfunktion gleich Null. Für r erhält man den Wert

$$r = \frac{(r_2 + b)(r_2 + 1)}{2(r_2 + b) - a^*}, \tag{15}$$

y drücken wir durch r aus in der Weise, daß a^* eliminiert wird:

$$y^2 = (r - r_2 - 1)^2 \left[-1 + \frac{r_2 + b}{r}\left(2 - \frac{r_2}{r}\right)\right]. \tag{16}$$

Es wird ersichtlich, daß diese beiden Doppelpunkte mit einem in der Resonanz $y = 0$ befindlichen Doppelpunkte zusammenfallen können. Macht man den quadratischen Faktor in (16) zu Null:

$$y = 0, \quad r = r_2 + 1, \quad a^* = r_2 + b, \tag{17}$$

so wird die linke Seite der ersten Gleichung in (9) identisch zu Null. Die zweite Gleichung in (9) geht über in

$$v[v^2 + 1 - b(r_2 + 2)] = 0, \tag{18}$$

und es entsprechen dem Punkte in (17) drei Werte von v, welche daher einen dreifachen Punkt darstellt. Diesen durchläuft die Kurve einmal oder dreimal, je nachdem der quadratische Faktor reelle oder imaginäre Wurzeln hat. Der Übergang findet zufolge (18) und (17) für die Kopplungen

$$b = \frac{1}{r_2 + 2}, \quad a = \frac{(r_2 + 1)^3}{r_2 + 2} \tag{19}$$

statt. Der Wert für b ist die unter (6) angegebene Kopplung b_0. Setzt man diese Werte in (1) ein, so gewinnt die Funktion komplexen Argumentes folgende spezielle Form:

$$\frac{z}{r_2 + 2} - 1 = \frac{(w - 1)^3}{(r_2 + 2)(w + r_2 - 1)w + 1}. \tag{20}$$

Dem Wert $z = r_2 + 2$ entspricht dreimal der Wert $w = 1$, so daß dieser Punkt ein Verzweigungspunkt zweiter Ordnung ist, in welchem alle drei Blätter der z-Ebene zusammenhängen. In diesem Punkte verdreifachen sich die Winkel. Indem aber die Gerade $1 + iv$ im Punkte $w = 1$ den Winkel π bildet, läuft auch die Kurve in der z-Ebene durch den Punkt $z = r_2 + 2$ einfach hindurch. Ist b größer als in (19), so stellt der dreifache Punkt in (17) drei Schwingungen von gleicher Rückkopplung und verschiedener Frequenz dar. Aus den Gleichungen in (9) überzeugt man sich leicht, daß (17) die einzige Bedingung für das Auftreten eines dreifachen Punktes ist. Wird der zweite Faktor in (16) zu Null, so liegen drei Doppelpunkte auf einer Geraden (Fig. 3c), und es erhalten nur zwei Schwingungen die Dämpfung Null.



Die Ermittlung des Kurvenverlaufes hängt nunmehr im wesentlichen von der geometrischen Deutung der in (13) gefundenen Beziehung ab:

$$(r - r_2)(r - 1 - a^*) + b = 0.$$

Diese Gleichung gibt uns die Ordinaten r der in der Resonanz gelegenen Doppelpunkte. In den Variablen a^* und r stellt die Beziehung eine Hyperbel mit den Asymptoten

$$r - r_2 = 0, \qquad a^* - r + 1 = 0 \tag{21}$$

dar. Physikalische Bedeutung hat indessen nur der eine Ast der Hyperbel und auch nur so weit, als dem einzelnen Punkte positive durch (11) oder (12) gegebene Werte von v^2 zugeordnet sind. Hingegen stellen die Punkte, denen negative Werte von v^2 zugeordnet sind, isolierte Doppelpunkte dar. Der Übergang findet bei $v = 0$ statt, bei welchem der Doppelpunkt in eine Spitze ausartet. $v = 0$ ist jedoch die Hauptlösung, welche wir ebenfalls in den Variablen r und a^* betrachten. Es ergibt sich aus (4)

$$r = a^* \frac{r_2 + 1}{r_2 + b}. \tag{22}$$

Diese Beziehung stellt eine Gerade dar, welche durch den Koordinatennullpunkt geht und den Hyperbelast höchstens in zwei Punkten schneiden kann. Der eine Schnittpunkt ist die Spitze, für welche sich aus (11) bei $v = 0$ ergibt

$$r = \frac{r_2 + b}{1 - b}. \tag{23}$$

Der andere Schnittpunkt ist der dreifache Punkt in (17), wie aus (18) zu ersehen ist.

Fig. 2 ist für die Werte $r_2 = 1/2$, $b = 1/2$ entworfen. Die Kopplung b_0 in (6) berechnet sich zu $2/5$. Somit findet statt

$$b_0 < b < 1. \tag{24}$$

Mit wachsendem a^* nimmt die Kurve die verschiedensten Formen an. Es sind vier Werte eingezeichnet, für welche der zugehörige Kurvenverlauf in Fig. 3a bis d dargestellt ist. Im Umkehrpunkt des Hyperbelastes fallen die beiden Doppelpunkte in der Resonanz $y = 0$ zusammen. Dies bedeutet, daß die Kurve sich selbst berührt. Bevor die Kurvenberührung eintritt, bilden sich im vorliegenden Falle außerhalb der Resonanz Spitzen (Fig. 3a). Das Auftreten dieser Spitzen wird im nächsten Abschnitt [d) (18) bis (21)] erörtert. Bei wachsendem a^* werden aus den Spitzen Schleifen, und man gelangt zu dem Fall des dreifachen Punktes (Fig. 3b). Bevor jedoch der Fall der Spitze in der Resonanz eintritt (Fig. 3d), findet zwischendurch eine andere

Singularität statt (Fig. 3 c), welche durch das Verschwinden des zweiten Faktors in (16) gegeben ist. Der geometrische Sachverhalt ist folgender: Zufolge (6) und (24) ist die Hauptlösung $v = 0$ stets Minimum der Kurve. Zu beiden Seiten der Resonanz ist daher ein Maximum, welches die höchsten Punkte der Kurve darstellt. Dies Maximum findet man, indem man die erste Gleichung in (3) nach v^2 ausrechnet und die Diskriminante der quadratischen Gleichung zu Null macht. Betrachtet man das Maximum in Abhängigkeit von a bzw. a^*, so ist

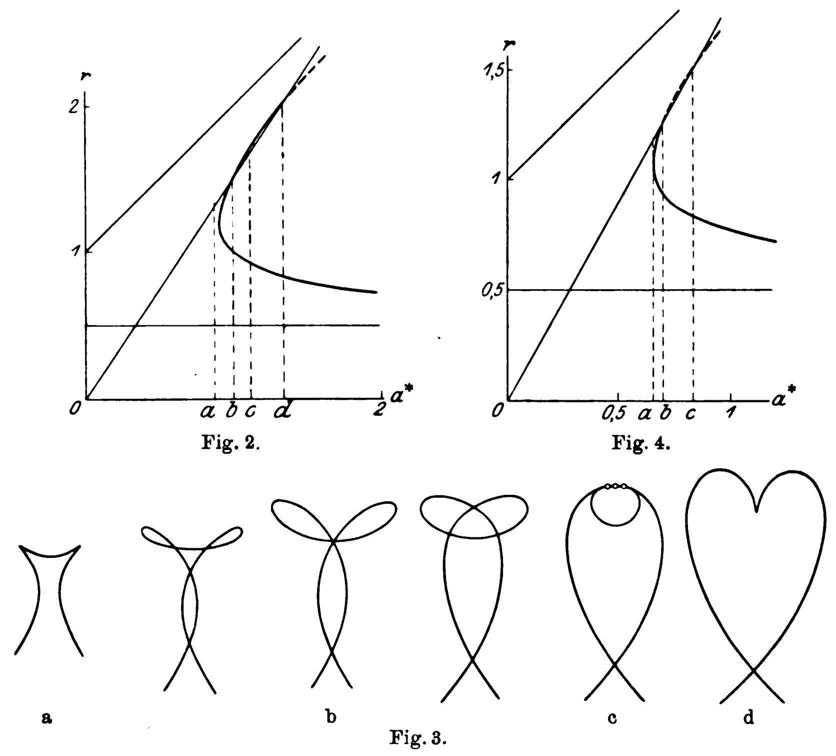


Fig. 2.

Fig. 4.

Fig. 3.

dieses proportional a^*, wie aus der ersten Gleichung in (3) folgt, und stellt sich in Fig. 2 als Gerade durch den Nullpunkt dar. Da diese Gerade die höchsten Orte der Kurven liefert, kann sie den Hyperbelast nur berühren und ist als Tangente vom Nullpunkt an die Hyperbel gegeben. Aus (16) findet man für die Ordinate des Berührungspunktes

$$r = r_2 + b + \sqrt{b(r_2 + b)}. \tag{25}$$

Für die Kopplung b_0 fallen die drei Fälle 3 b, c, d zusammen in den Verzweigungspunkt zweiter Ordnung von (20).

Der Fig. 4 sind die Werte $r = 1/2$, $b = 1/3$ zugrunde gelegt. Nach der Kurvenberührung (Fig. 5a) besteht die Kurve aus zwei aufeinandergesetzten Schleifen, von denen die obere sehr bald in eine Spitze ausartet (Fig. 5b). In Fig. 5c ist noch der dreifache Punkt eingezeichnet, welchen die Kurve einfach durchläuft.

Sobald die Spitze in der Resonanz mit der Kurvenberührung zusammenfällt, werden alle fünf Lösungen für $y = 0$ einander gleich. Um diese Kopplungen zu bestimmen, berechnen wir zunächst den Umkehrpunkt des Hyperbelastes

$$a^* = r_2 - 1 + 2\sqrt{b}, \qquad r = r_2 + \sqrt{b}, \tag{26}$$

setzen den gefundenen Wert für r gleich dem von (23) und erhalten

$$2\sqrt{b_{00}} = \sqrt{4 + (r_2 + 1)^2} - (r_2 + 1). \tag{27}$$

Für $r_2 = 1/2$ ist $b_{00} = 1/4$, und somit gilt für Fig. 4 und 5

$$b_{00} < b < b_0. \tag{28}$$

Unterhalb der Kopplung b_{00} kann zweifache Schleifenbildung nicht stattfinden.

Auch der dreifache Punkt kann mit der Kurvenberührung zusammenfallen, indem alle vier Doppelpunkte in einen Punkt zusammen-

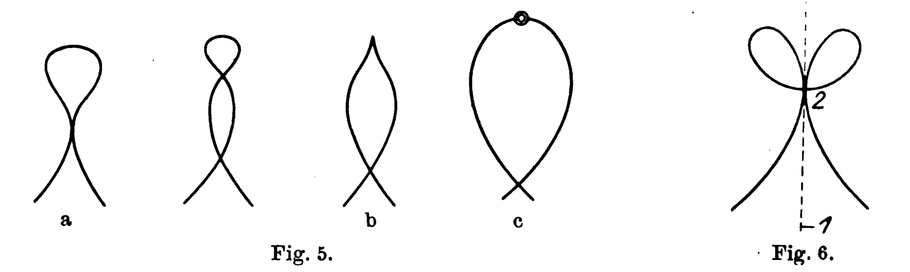


Fig. 5. Fig. 6.

fallen (Fig. 6). Die Werte für r in (17) und (26) sind einander gleich zu setzen, und es ergibt sich $b = 1$. Noch übersichtlicher wird die Betrachtung, wenn man die zweite Wurzel der quadratischen Gleichung für r in (13) für den Wert a^* in (17) bestimmt:

$$a^* = r_2 + b, \qquad r = r_2 + b. \tag{29}$$

Der Vergleich mit (17) zeigt, daß dieser Doppelpunkt für $b < 1$ unterhalb des dreifachen Punktes gelegen ist (Fig. 3b, 5c). Für $b = 1$ erhält man Fig. 6, und die Gerade (22), durch welche die Hauptlösung dargestellt ist, wird der zweiten in (21) angegebenen Asymptote der Hyperbel parallel, so daß sie die Hyperbel nur noch im dreifachen Punkte schneidet. Somit wird v^2 für alle Punkte des Hyperbelastes positiv. Den Kurvenverlauf für $b > 1$, welcher für die experimentelle Unter-

suchung bedeutsam ist, geben die Figuren 7 bis 10 des folgenden Abschnittes wieder.

Soweit es für die Untersuchung erforderlich ist, werde noch der asymmetrische Fall betrachtet. Setzen wir in die allgemeine Gleichung von a) (12)

$$z_3 = -z_2, \tag{30}$$

so kann sie in die Form gebracht werden:

$$z = w + \frac{(a+c)\,w + [(a-c)\,z_2 + i\,d]}{w^2 - z_2^2 + b}, \tag{31}$$

und zwar werden a, b, c, d reell, sobald magnetische oder elektrische Kopplung unter den Kreisen angenommen wird. Besitzen außerdem Sekundärkreis und Tertiärkreis noch die gleiche Dämpfung, so wird z_2 rein imaginär,

$$z_2 = i\,y_2, \tag{32}$$

und die Gleichung (31) geht durch die Substitutionen

$$y_2{}^2 + b = b', \quad a + c = c', \quad (a-c)\,y_2 + d = d' \tag{33}$$

in die einfachere Form über:

$$z = w + \frac{c'w + i\,d'}{w^2 + b'}, \tag{34}$$

indem b', c', d' reell sind. Für $d' = 0$ geht die Gleichung in dem Fall der Symmetrie in (1) über ($r_2 = 1$).

Das durch (34) gegebene System wird zweiwellig für

$$d' = c'\sqrt{b'}\,[1]. \tag{35}$$

d) Funktionentheoretische Untersuchung an drei Kreisen. Bisher wurden nur Nullkurven betrachtet. Es bleibt übrig, die Kurven von konstanten δ in den Bereich der Untersuchung zu ziehen und die Verzweigungspunkte der dreiblättrigen z-Ebene näher zu bestimmen. Zufolge a) (2) und (8) setzen wir allgemeiner

$$w = u_0 + i\,v, \tag{1}$$

indem u_0 eine Konstante ist. Durch Einführung der Substitutionen

$$\left.\begin{array}{l} v = u_0 v', \quad z = u_0 z', \quad z_2 = u_0 z_2', \quad z_3 = u_0 z_3' \\ a = u_0{}^2 a', \quad b = u_0{}^2 b' \end{array}\right\} \tag{2}$$

in c) (1) wird die allgemeinere Untersuchung auf den speziellen Fall der Nullkurven zurückgeführt. Beim Übergang zu reellen Werten erhält man zufolge c) (2):

$$r + 1 = u_0(r' + 1), \quad y = u_0 y', \quad 1 - r_3 = u_0(1 - r_2'). \tag{3}$$

[1]) Unter der Annahme $c_{12} = c_{21}$, $c_{13} = c_{31}$, $c_{23} = c_{32}$ oder $d^2 = 4\,a\,b\,c$ findet man $y_2 = (a-c)\dfrac{d}{4\,a\,c}$.

Die Lage der Verzweigungspunkte der Funktion c) (1) ergibt sich aus

$$\frac{dz}{dw} = 0. \tag{4}$$

Die Rechnung liefert eine Gleichung vierten Grades in w:

$$(w^2 - w z_2 + b)^2 - a(w^2 - b) = 0. \tag{5}$$

Für

$$z_2 = 0 \quad \text{oder} \quad r_2 = 1 \tag{6}$$

stellt (5) eine quadratische Gleichung in w^2 dar, und man erhält

$$w^2 = \left(\frac{a}{2} - b\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{a(a - 8b)}. \tag{7}$$

Für

$$a = 8b \tag{8}$$

fallen je zwei Verzweigungspunkte zusammen zu einem solchen von zweiter Ordnung. Unter den Bedingungen (6) und (8) läßt daher c) (1) die Umformung zu:

$$\frac{z - 3\sqrt{3b}}{z + 3\sqrt{3b}} = \left(\frac{w - \sqrt{3b}}{w + \sqrt{3b}}\right)^3. \tag{9}$$

Nur der in der oberen Halbebene gelegene Verzweigungspunkt hat für die Eigenerregung Bedeutung. Ebenso kommen allgemein in der Gleichung (5) nur zwei Verzweigungspunkte in Frage. Das Zusammenfallen derselben ergibt sich durch Nullsetzen der Diskriminante der Gleichung vierten Grades. Indessen ist die Aufgabe bereits durch die Beziehungen (19) und (20) des vorigen Abschnittes gelöst, und es gelingt leicht, durch Anwendung der Substitutionen (2) und (3) die Konstanten a und b und die Verzweigungspunkte durch r'_2 als Parameter auszudrücken:

$$\left.\begin{aligned} a &= (1 - r_2)^2 \frac{(1 + r'_2)^3}{(2 + r'_2)(1 - r'_2)^2}, \quad & b &= (1 - r_2)^2 \frac{1}{(2 + r'_2)(1 - r'_2)^2}, \\ w &= \frac{1 - r_2}{1 - r'_2}, & z &= (1 - r_2)\frac{2 + r'_2}{1 - r'_2}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Genaueren Einblick gewähren die Nullkurven in Fig. 7 bis 10, welche für die Werte $r_2 = 1$, $a = 8$, $b = 4, 3, 2, 1$ berechnet sind. Im Gegensatz zu dem vorigen Abschnitt hat a ein und denselben Wert, während b verschiedene Werte durchläuft. Für $b > 4$ besteht die Kurve noch aus zwei voneinander getrennten Schleifen, in deren Innerm je ein Verzweigungspunkt liegt. Bei $b = 4$ in Fig. 7 berühren sich die beiden Schleifen, und für $b < 4$ durchdringen sie sich, so daß vier Doppelpunkte entstehen, in welchen die Kurve sich selbst schneidet. Für $b = 3$ in Fig. 8 fallen drei Doppelpunkte in

einen dreifachen Punkt zusammen, für $b < 3$ hat sich dieser wiederum in drei Doppelpunkte aufgelöst, wie Fig. 9 ($b = 2$) zeigt, indessen rücken die beiden Verzweigungspunkte immer näher zusammen und fallen bei $b = 1$ in Fig. 10 zusammen. Zwischen den Werten $b = 2$

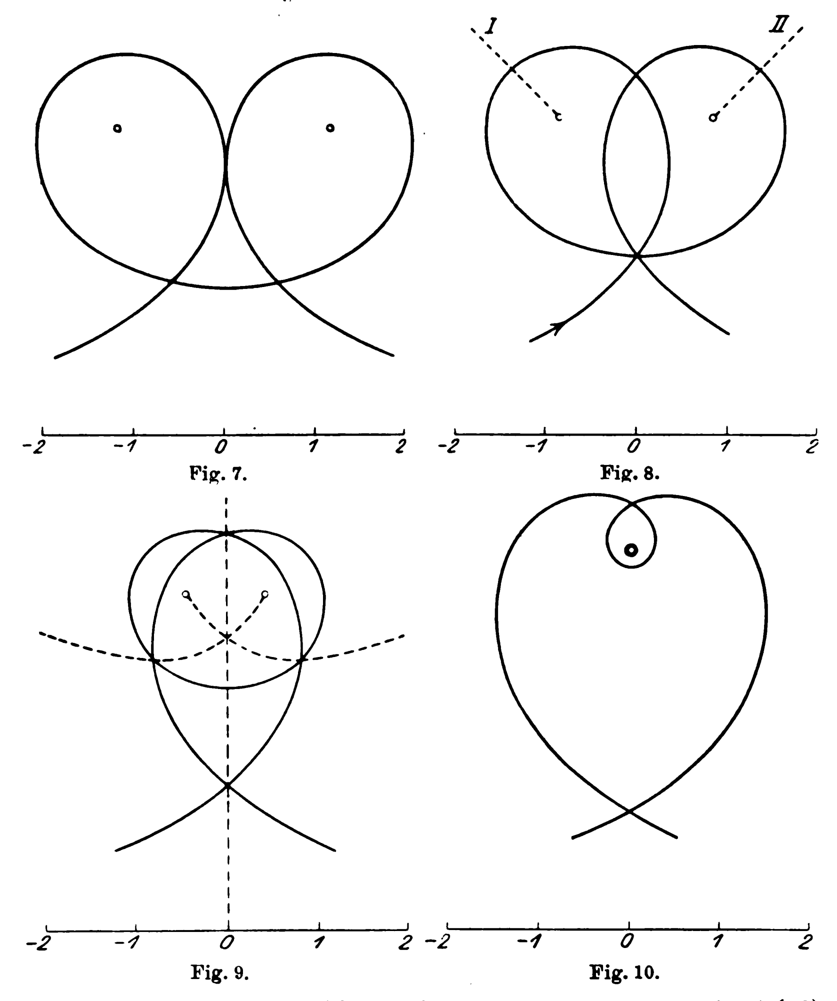


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10.

und 1 findet die durch das Verschwinden des zweiten Faktors in c) (16) gegebene Singularität statt, in welcher drei Doppelpunkte so zusammenfallen, daß sie auf einer Geraden liegen. b erhält den Wert $\frac{1}{2}(\sqrt{17} - 1) = 1{,}56$. Sobald b kleiner als 1 wird, liegen die beiden Verzweigungspunkte auf der Symmetriegeraden $y = 0$. Der untere verbleibt in der großen Schleife, der obere vereinigt sich mit der

Spitze, in welche die im Innern der großen Schleife gelegene kleine Schleife ausartet. Dies findet statt für $b = 4\sqrt{2} - 5 = 0{,}657$. Für noch kleinere Werte von b ist nur die große Schleife vorhanden, und der obere Verzweigungspunkt liegt außerhalb derselben.

Um die Kurven auf der dreiblättrigen z-Ebene unterzubringen, sind zwei von den Verzweigungspunkten ausgehende Verzweigungsschnitte zu ziehen. In dem einen Verzweigungsschnitt durchsetzt sich das erste und das zweite Blatt, in dem anderen das zweite und dritte Blatt. In Fig. 8 sind zwei solche Verzweigungsschnitte punktiert eingezeichnet, und zwar liefern dieselben eine Einteilung nach Frequenzen. Durchläuft man die Kurve in der angegebenen Richtung, so ist der Anfang der Kurve bis zum ersten Schnitt der tieferen Frequenz zugeordnet. Der folgende Teil verläuft im zweiten Blatt und ist bis zum zweiten Schnitt der mittleren Frequenz zugeordnet. Der Rest der Kurve verläuft im dritten Blatt und gehört der höheren Frequenz an. Wichtiger ist die Einteilung nach Dämpfungen. Trägt man in jedem Punkte der z-Ebene die drei zugeordneten Dämpfungen auf, so erhält man über der z-Ebene eine dreiblättrige Fläche. Diese durchsetzt sich in dem Ort der Punkte, in welchem zwei Dämpfungen einander gleich werden. Liegen die beiden Verzweigungspunkte auf der Symmetriegeraden $y = 0$ (für den Fall $r_2 = 1$ findet dies zufolge (7) bei $a > 8b$ statt), so bildet der genannte Ort ein Schnittsystem im Sinne der Theorie der algebraischen Funktionen, indem sich als solcher der oberhalb des oberen und unterhalb des unteren Verzweigungspunktes gelegene Teil der Symmetriegeraden ergibt. Liegen jedoch die Verzweigungspunkte außerhalb $y = 0$, so sind die außerhalb $y = 0$ gelegenen Doppelpunkte der Kurven konstanter Dämpfung heranzuziehen. Für die Nullkurve waren diese Doppelpunkte durch die Gleichungen (15) und (16) des vorigen Abschnittes gegeben. Wenn r und y durch a und b ausgedrückt werden, findet man für den Fall $r_2 = 1$:

$$\left.\begin{aligned} r + 1 &= \frac{8(b+1) - a}{4(b+1) - a}, \\ y^2 &= \left(\frac{2(b+1) - a}{4(b+1) - a}\right)^2 \left(4b - \frac{a^2}{4(b+1)}\right). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Durch Anwendung der Substitutionen (2) und (3) ergeben sich die allgemeineren Formeln:

$$\left.\begin{aligned} r + 1 &= u_0 \frac{8(b+u_0^2) - a}{4(b+u_0^2) - a}, \\ y^2 &= \left(\frac{2(b+u_0^2) - a}{4(b+u_0^2) - a}\right)^2 \left(4b - \frac{a^2}{4(b+u_0^2)}\right). \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die Gleichungen in (12) stellen den Ort aller Punkte dar, in welchem zwei Dämpfungen einander gleich werden, wenn r und y in Abhängigkeit von u_0 betrachtet werden. Die Kurve läuft durch die beiden Verzweigungspunkte und ist daselbst abzubrechen, indem sie darüber hinaus isolierte Doppelpunkte darstellt. In Fig. 9 sind die zu betrachtenden Kurventeile punktiert eingezeichnet. Für

$$\frac{a}{8} < b < \frac{a}{4} \tag{13}$$

schließen sich beide Kurventeile oberhalb der Verzweigungspunkte zusammen. In Fig. 9 ist $b = \frac{a}{4}$, da $a = 8$, $b = 2$ ist. Zu einer Vorstellung von dem Verlauf der Dämpfungen gelangt man, wenn man sich zu der Nullkurve die Kurven konstanter Dämpfung eingezeichnet denkt, was auf Grund der bestehenden konformen Abbildung leicht gelingt. Unter diesen Kurven befindet sich auch eine solche mit einem dreifachen Punkt. Der Wert von u_0, welcher dieser Kurve zugeordnet ist, ergibt sich durch Nullsetzen des quadratischen Faktors in der zweiten Gleichung in (12):

$$2(b + u_0^2) - a = 0. \tag{14}$$

Unter der Bedingung $a = 4b$ vereinfacht sich die Gleichung zu

$$b : u_0^2 = 1, \tag{15}$$

und man folgert leicht, daß der in Fig. 6 gegebene Kurvenverlauf vorliegt. Für Fig. 9 trifft die Bedingung (15) zu. Die Kurve konstanter Dämpfung, welcher der Wert $u_0 = \sqrt{2} = 1{,}4$ zugeordnet ist, hat daher im Durchschnittspunkt der punktierten Kurven nicht nur einen dreifachen Punkt, sondern die beiden Schleifen berühren sich auch daselbst. Es ergibt sich daraus, daß unterhalb dieses Punktes die Dämpfungen der höheren und tieferen Frequenz mit wachsendem r bzw. $-h_1$ abnehmen, oberhalb dieses Punktes zunehmen. Die Dämpfung der mittleren Frequenz nimmt mit wachsendem r bzw. $-h_1$ stets ab, und zwar um so mehr, sobald die Dämpfungen der äußeren Frequenzen wachsen, wie aus der allgemein gültigen Beziehung

$$\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = h_1 + h_2 + h_3 \tag{16}$$

folgt.

Unter den Kurven konstanter Dämpfung in Fig. 9 gibt es auch eine solche, welche in den beiden Verzweigungspunkten je eine Spitze hat. Dieser Kurve ist der Wert

$$u_0 = \sqrt{1 + \sqrt{5}} = 1{,}8 \tag{17}$$

zugeordnet. Das Kriterium für diese Kurve wurde bisher nicht entwickelt. Indem dies nachgeholt wird, können wir uns auf den Fall

der Nullkurve beschränken. Auf der Nullkurve werden Verzweigungspunkte liegen, wenn die Gleichung vierten Grades für w in (5) Wurzeln von der Form $1+iv$ hat. Wird ein solcher Ausdruck in (5) eingesetzt, so erhält man zunächst

$$[(-v^2+r_2+b)+iv(r_2+1)]^2+a(v^2+b-1)-2iav=0. \quad (18)$$

Die Entwicklung des imaginären Anteils liefert eine Bestimmungsgleichung für v^2:

$$-v^2+r_2+b=\frac{a}{r_2+1}. \quad (19)$$

Setzt man diesen Wert in (18) ein, so erhält man

$$-a^2r_2+2a(r_2+1)^2(r_2+b)-(r_2+1)^4(r_2+b)=0. \quad (20)$$

Aus dieser Gleichung folgt die Beziehung

$$\frac{(r_2+1)^2}{a}=1+\sqrt{\frac{b}{r_2+b}}. \quad (21)$$

Sobald b den Wert b_0 in c) (6) annimmt, wird $v^2=0$. Die beiden Spitzen fallen zusammen in den Verzweigungspunkt zweiter Ordnung. Man bestätigt leicht, daß v^2 positive Werte erhält für $b>b_0$.

e) Erzeugung dreier Frequenzen. Von den aus drei Frequenzen zu bildenden Schwingungsvorgängen hat der Symmetriefall das Hauptinteresse. Dieser ist gegeben, wenn die beiden äußeren

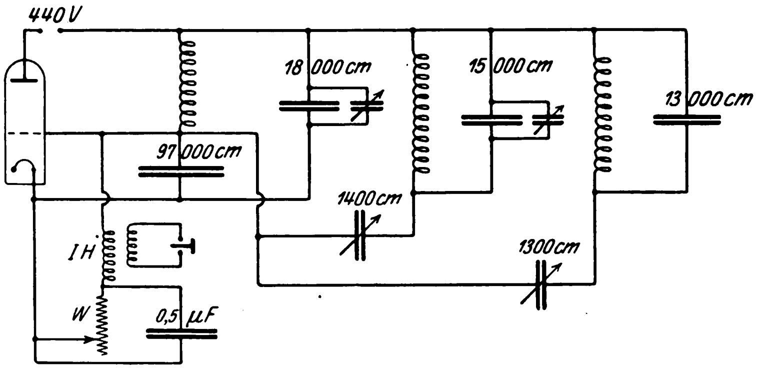


Fig. 11.

Frequenzen die gleiche Amplitude haben und der Frequenzunterschied zwischen diesen und der Mittelfrequenz der gleiche ist. Die Zusammensetzung der beiden äußeren Frequenzen liefert sodann eine voll ausgebildete Schwebung, deren Grundfrequenz in Übereinstimmung mit der Mittelfrequenz ist. Nunmehr sind zwei Fälle zu unterscheiden. Im ersten Falle ist die eine Halbschwebung mit der Mittelfrequenz in Phase und die andere hat entgegengesetzte Phase. In der Technik

bezeichnet man diesen Schwingungsvorgang als „Modulation", sobald die maximale Schwebungsamplitude nicht größer wird als die Amplitude der Mittelfrequenz oder „Trägerfrequenz". Im zweiten Falle hat die eine Halbschwebung den Phasenunterschied $\frac{\pi}{2}$ gegen die Mittelfrequenz, die andere Halbschwebung den Phasenunterschied $-\frac{\pi}{2}$. Der erste Fall kann durch Stoßerregung hergestellt werden, der zweite Fall durch anomale Rückkopplung.

Die folgenden Betrachtungen knüpfen an die Schaltung in Fig. 11 an. Sekundärkreis und Tertiärkreis besitzen die gleichen Dämpfungen und sind mit dem Primärkreis elektrisch gekoppelt, jedoch nicht unter sich gekoppelt. Im Falle gleich großer Kopplungen gilt die Gleichung

$$z = w + \frac{c}{w - i y_2} + \frac{c}{w + i y_2} = w + \frac{2\,c\,w}{w^2 + y_2^2}.$$

Der Vergleich mit der Funktion c) (1) zeigt, daß zu setzen ist:

$$a = 2\,c, \quad b = y_2^2, \quad r_2 = 1,$$

um die Ergebnisse der voraufgegangenen Abschnitte anwenden zu können. Die Änderung von b ist durch Änderung der Eigenschwingungen von Sekundär- und Tertiärkreis vorzunehmen, und zwar ist der eine Kreis in demselben Maße höher zu stimmen, in welchem der andere tiefer gestimmt wird. Einfacher ist es, die Eigenschwingung des Tertiärkreises festzuhalten, die des Sekundärkreises schrittweise zu ändern und die des Primärkreises kontinuierlich zu ändern, wie in Fig. 11 angedeutet ist. Hierbei findet nur eine Änderung der Symmetrielage $y = 0$ statt. Die Fig. 7 bis 10 veranschaulichen, wie bei konstanten a bzw. c und abnehmendem b bzw. y_2 die Hauptlösung in die Höhe gezogen wird. Um diesen Vorgang handelt es sich im folgenden. Wir beginnen zunächst mit dem Fall der Stoßerregung.

Um außergewöhnliche Stoßerregung herzustellen, ist in Fig. 11 der Drossel ein Widerstand W vorzuschalten, wie im zweiten Teil der Untersuchung, Abschnitt c), Fig. 6 und 7, auseinandergesetzt ist. Dem Widerstand W wird eine Kapazität parallel gelegt, um das gleichzeitige Auftreten mehrerer Schwingungen zu ermöglichen. Bei Versuchen mit einem 10-Watt-Rohr hatte dieser Widerstand Werte von 7000 bis 10 000 Ω. Ist zunächst der Sekundärkreis wesentlich tiefer gestimmt als der Tertiärkreis, so werden bei Veränderung der Primärkapazität zwei getrennte Bereiche von Schwebungen auftreten, indem der Primärkreis einerseits mit dem Sekundärkreis, andererseits mit dem Tertiärkreis in Resonanz kommt. Je höher der Sekundär-

kreis gestimmt wird, um so näher rücken diese Bereiche aneinander und wachsen schließlich zu einem Bereich zusammen, sobald gleiche Kopplungen vorhanden sind. In der Symmetrielage $y = 0$ findet sodann der erste aus drei Frequenzen gebildete Symmetriefall statt. Sind die Kopplungen merklich verschieden, so findet ein Sprung von einer Schwebung zur anderen statt. Bei hinreichender Rückkopplung können in einem engen Bereiche auch alle drei Frequenzen auftreten, was an dem Geräusch erkannt wird, welches in einem mit der Anodenleitung gekoppelten Telephon hörbar wird. Diese Erscheinungen können dazu dienen, um auf gleiche Kopplung einzustellen, und zwar wird die Einstellung um so genauer, je höher man die Hauptlösung zieht. Die in Fig. 11 angegebenen Kapazitätswerte sind einer solchen Einstellung entnommen. Die Berechnung der Kopplungen ergibt den

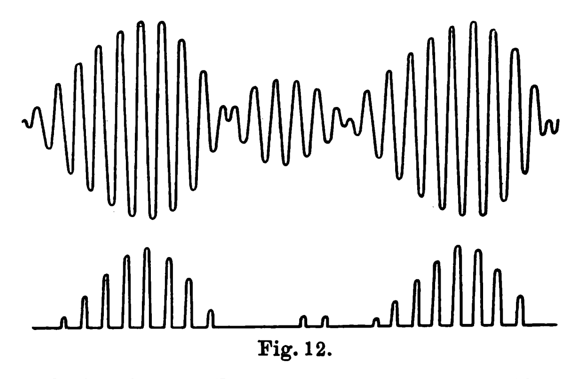


Fig. 12.

Wert 0,08. Bei dieser Kopplung besteht die Halbperiode der Schwebungen, welche bei abgestimmtem Primär- und Tertiärkreis und hinreichend verstimmtem Sekundärkreis auftreten, aus $1:0{,}08 = 12{,}5$ Schwingungen. Wird auch der Sekundärkreis abgestimmt, so ist das System zweiwellig ($y_2 = 0$) und besitzt die Kopplung $0{,}08\sqrt{2}$. Die ganze Periode der auftretenden Schwebungen besteht in diesem Fall aus $12{,}5 \cdot \sqrt{2} = 17{,}5$ Schwingungen. Die Anzahl der Schwingungen, welche auf die Periode des zu betrachtenden Schwingungsvorganges entfallen, wird zwischen diesen beiden Grenzen liegen. Von dem Vorgang habe ich drei Oszillogramme bei der Frequenz $2\pi \cdot 3000$ aufgenommen. Das erste Oszillogramm, bei welchem die Periode aus 14 Schwingungen bestand, stellt den Grenzfall einer „Modulation" dar, indem die Mittelfrequenz eine doppelt so große Amplitude hatte als eine von den beiden äußeren Frequenzen. Fig. 12 ist eine Abzeichnung des zweiten Oszillogramms, bei welchem die Periode 15,5 Schwingungen umfaßte. Die obere Kurve stellt den Primärstrom, die untere den Anodenstrom dar. Für $5^3/_4$ Schwingungen

findet eine Amplitudenumkehr statt. Die Amplitude der Mittelfrequenz verhält sich zur Amplitude der äußeren Frequenzen wie 3:4. Bei dem dritten Oszillogramm betrug das Amplitudenverhältnis 1:2. Die neu auftretende, in Fig. 12 angedeutete Spitzengruppe arbeitet der Mittelfrequenz entgegen und verdrängt diese, sobald sie größer wird. Das Ausscheiden der Mittelfrequenz geht diskontinuierlich vor sich und wird daran erkannt, daß der Ton im Telephon um eine Oktave springt. Um die Angaben über die Versuche zu vervollständigen, so verhielten sich die Selbstinduktionen von Primär-, Sekundär- und Tertiärkreis wie 1:1,2:1,15. Die Dämpfungen von Sekundär- und Tertiärkreis waren nicht genau gleich. Das Dekrement betrug bei der Frequenz $2\pi . 3000$ für den Sekundärkreis 0,05 und für den Tertiärkreis 0,06.

Bemerkenswert ist, daß bei nahezu derselben Einstellung der Kreise eine andere Erscheinung hergestellt werden kann, welche keiner Abänderung der Rückkopplung bedarf. Wird der Widerstand W in Fig. 11 fortgelassen, und gelingt es, durch Verkleinerung von y_2 die Hauptlösung hinaufzuziehen, bis das Gebiet erreicht ist, in welchem die Dämpfungen der beiden äußeren Frequenzen mit wachsender Röhrensteilheit wieder zunehmen, so wird die aus den äußeren Frequenzen gebildete Schwebung, sobald sie anläuft, nicht durchbrechen, sondern es werden sich alle drei Frequenzen zugleich aufrechterhalten. Es handelt sich um den oben erwähnten zweiten Fall, in welchem die Amplitudenschwankungen des Primärstromes zu einem Minimum werden. Die Herstellung der drei Frequenzen wird bei den in Fig. 11 gegebenen Abstimmitteln auf folgende Weise möglich. Durch Tieferstimmen des Primärkreises kann man stets erreichen, daß sich die tiefere Frequenz einstellt. Man gibt dem Primärkreis wiederum eine höhere Eigenschwingung, bleibt indessen merklich unter der Eigenschwingung des Tertiärkreises, so daß die tiefere Frequenz aufrechterhalten bleibt. Durch Tieferstimmen des Sekundärkreises kann man nunmehr erreichen, daß sich die Mittelfrequenz einstellt. Es kann bereits der aus den drei Frequenzen gebildete Vorgang eintreten, sobald die Sekundärkapazität wiederum verkleinert wird. In jedem Falle gelangt man an eine Stelle, bei welcher die Schwingung in die tiefere oder die höhere Frequenz umspringt. Wir nehmen an, daß der Primärkreis noch in solchem Maße gegen den Tertiärkreis tiefer gestimmt sei, daß die tiefere Frequenz zum Vorschein kommt. Für diesen Fall ist es nur notwendig, den Primärkreis etwas höher zu stimmen und die am Sekundärkreis ausgeführte Operation zu wiederholen. Mehrere solche Versuche führen zu dem

Vorgang, sobald dieser bei den gewählten Verhältnissen überhaupt möglich ist. Je höher die Hauptlösung hinaufgezogen wird, um so intensiver wird der Vorgang, jedoch verkleinert sich der Bereich, innerhalb dessen sich die drei Frequenzen bei Veränderung der Primärkapazität aufrechterhalten, indem bei Vergrößerung der Kapazität die tiefere Frequenz, bei Verkleinerung die höhere Frequenz durchbricht. Der Bereich reduziert sich schließlich auf Null, indem entweder die tiefere oder die höhere Frequenz durchbricht. Beim Zuschalten des Widerstandes W in Fig. 11 stellt sich entweder die aus den beiden äußeren Frequenzen gebildete Schwebung ein, indem die Mittelfrequenz ausscheidet, oder es bleiben die drei Frequenzen be-

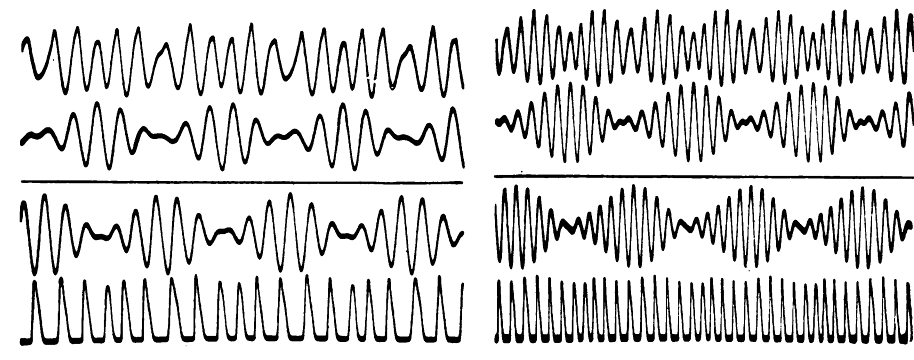
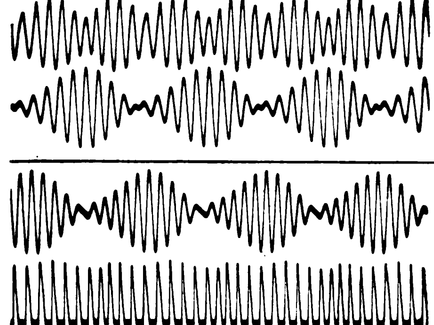



Fig. 13. 9 : 11 : 13. Fig. 14. 9 : 10 : 11.

stehen, indem eine Phasenverschiebung der Schwebung gegen die Mittelfrequenz um $\pi/2$ eintritt.

Die Oszillogramme in Fig. 13 und 14 behandeln den zweiten durch anomale Rückkopplung hervorgerufenen Vorgang. Diese wurden an der im ersten Teil der Untersuchung angegebenen Zweiröhrenanordnung in Fig. 2 aufgenommen. Die Anordnung, welche für tiefe Frequenzen besonders geeignet ist, diente daselbst zur Untersuchung der Schwebungen bei Stoßerregung. Der Ableitungswiderstand am Gitter des Hauptrohres lag in der Größenordnung von 10^9 Ohm. Verkleinert man indessen den Widerstand erheblich, etwa auf $3 . 10^6$ Ohm bei Frequenz $2\pi . 100$, während der Abriegelungskondensator 2000 cm beträgt, so wird die Schwingung in solchem Maße stabilisiert, daß Schwebungen der ersten Art ausgeschlossen sind. Unter diesen Bedingungen sind die Oszillogramme aufgenommen, und zwar zeigt Fig. 13 den Fall, in welchem die drei Frequenzen im Verhältnis 9 : 11 : 13 stehen [1]), für Fig. 14 sind die Ver-

[1]) Es ist jedoch nicht notwendig, daß das Verhältnis der Frequenzen rational ist.

hältniszahlen 9:10:11. Die obere Kurve stellt den Primärstrom dar, die zweite den Strom des höher gestimmten Kreises, die dritte den des tiefer gestimmten Kreises, die vierte Kurve zeigt den Verlauf des Anodenstromes. In dem höher gestimmten System beobachtet man die aus höherer und mittlerer Frequenz gebildete Schwebung, in dem tiefer gestimmten System die aus tieferer und mittlerer Frequenz gebildete Schwebung. Der Oszillograph besaß nur zwei Schleifen, die genaue Zusammenstellung beider Aufnahmen wurde durch eine dritte Aufnahme vermittelt. Die Schwingungskreise waren magnetisch gekoppelt. Dabei ließ es sich nicht vermeiden, daß auch zwischen dem Sekundärkreis und dem Tertiärkreis eine lose Kopplung bestand. Die Symmetrie kann aber zufolge der Gleichungen (33) und (34) in Abschnitt c) wiederhergestellt werden ($d' = 0$), sobald etwa die Kopplung zwischen Primärkreis und Sekundärkreis geändert wird. Die Symmetrie wird im Oszillographen daran erkannt, daß die beiden Maxima des Primärstromes innerhalb einer Periode des Vorganges gleich groß werden.

Für den beschriebenen Vorgang sind Anodenwechselstrom und Anodenwechselspannung in Phase. Wird die primäre Rückkopplung durch eine sekundäre ersetzt, und der Tertiärkreis mit dem Sekundärkreis gekoppelt, so sind nur zwei Schwingungen möglich, und zwar gibt es für jede der beiden Schwingungen einen stabilen und einen labilen Zustand, so daß sie auch Schwebungen miteinander bilden können. Die eingehende Untersuchung ergibt jedoch, daß bei diesem Vorgang die Phasenverschiebung zwischen Anodenwechselspannung und -strom einen wesentlichen Einfluß hat. Im folgenden soll eine auch in anderer Hinsicht interessante Entwicklung gegeben werden, welche zeigt, daß auch Schwebungen möglich sind, wenn Anodenwechselspannung und -strom in Phase sind.

f) Inselbildung bei Veränderung der Eigenschwingung des Tertiärsystems. Bisher wurde in der analytischen Untersuchung nur die Eigenschwingung des Primärsystems als veränderliche Größe betrachtet. Die Änderung der Eigenschwingung eines anderen Systems führt bei drei Kreisen zu neuen Ergebnissen. Zunächst greifen wir nochmals auf zwei Kreise zurück. In die allgemeinen Gleichungen von a) (10) und (11) für zwei Kreise setzen wir

$$h = h_2, \quad \gamma = \gamma_1 \tag{1}$$

und führen entsprechende Variablen ein:

$$z_1 = 1 + r, \quad z_2 = iy. \tag{2}$$

Somit findet sich für den stationären Zustand die Gleichung

$$(-r + iv)[1 + i(v - y)] + a + bi = 0. \tag{3}$$

Durch Anwendung der linearen Transformation

$$v = v' - y', \quad y = -y', \tag{4}$$

welche zu sich selbst reziprok ist und leicht geometrisch gedeutet werden kann, geht (3) über in die Gleichung b) (6), welche gilt, wenn die Eigenschwingung des Primärkreises geändert wird. Somit liefert die Veränderung der Eigenschwingung des Sekundärkreises nichts Neues. Die Beziehung zwischen r und y ist dieselbe, indem durch (4) nur eine Spiegelung an der r-Achse stattfindet. Die Gleichung (3) gibt indessen zu einer einfachen geometrischen Deutung Anlaß. Schreiben wir sie in der Form

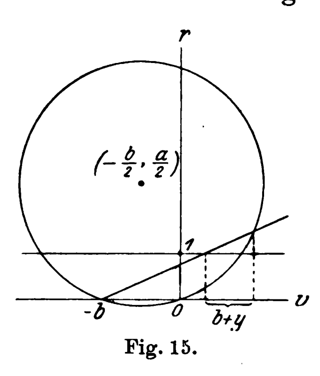


Fig. 15.

$$1 + i(v - y) = \frac{a + bi}{r - iv}, \tag{5}$$

so durchlaufen bei Veränderung von y die Wertepaare von r und v zufolge der bestehenden Kreisverwandtschaft einen Kreis. Die Entwicklung des reellen Anteils liefert die Gleichung eines Kreises,

$$v^2 + r^2 + bv - ra = 0, \tag{6}$$

welcher durch den Koordinatennullpunkt hindurchgeht und den Punkt $\left(-\frac{b}{2}, \frac{a}{2}\right)$ zum Mittelpunkt hat (Fig. 15). Die Konstruktion des Wertes von y kann mit Hilfe der aus (3) folgenden Gleichung

$$\frac{v - y}{1} = \frac{v + b}{r} \tag{7}$$

ausgeführt werden und ist in Fig. 15 angedeutet.

Die Betrachtung findet auf drei Systeme Anwendung. Wir gehen aus von der Gleichung

$$z_1 = w + \frac{a}{w} + \frac{c}{w - z_3}. \tag{8}$$

Für den stationären Zustand folgt

$$r + iy_1 = iv + \frac{a}{1 + iv} + \frac{c}{r_3 + i(v - y_3)}. \tag{9}$$

Die Gleichung ist in den Variablen v, r, y_3 zu diskutieren. Durch die Substitution

$$iv + \frac{a}{1 + iv} = r' + iy \tag{10}$$

geht (9) über in

$$[(-r + r') + i(y - y_1)]\left[1 + i\left(\frac{v - y_3}{r_3}\right)\right] + \frac{c}{r_3} = 0. \tag{11}$$

(10) stellt nichts anderes dar als die Gleichung für zwei Kreise bei Veränderung der Eigenschwingung des Primärkreises. Da nur elektrische oder magnetische Kopplung vorausgesetzt ist, handelt es sich um die in Fig. 12 des zweiten Teiles der Untersuchung gegebenen Kurven, welche die Abhängigkeit zwischen y und r' und zwischen y und v darstellen. Für den Wert $a = 1{,}5$ sind die Kurven nochmals in Fig. 16 wiedergegeben. Sie berechnen sich am einfachsten nach der Formel

$$\frac{a}{1+v^2} = r', \quad v(1-r') = y. \tag{12}$$

Die Gleichung (11) kann mit (3) identifiziert werden, und man erhält für die Beziehung zwischen y und $r - r'$ einen Kreis,

$$(y - y_1)^2 + (r - r')^2 - \frac{c}{r_3}(r - r') = 0, \tag{13}$$

welcher die y-Achse berührt, da nur elektrische oder magnetische Kopplung vorausgesetzt ist. Diesen Kreis enthält Fig. 16, und zwar ist gesetzt: $y_1 = 0{,}5$, $c = 1{,}1$, $r_3 = 1$. Für jeden Wert y sind durch die Kurven die zugehörigen Werte von $v, r', r - r'$, also auch r gegeben. Den Wert von y_3 findet man zufolge (11) aus

$$\frac{v - y_3}{r_3} = \frac{y - y_1}{r - r'}. \tag{14}$$

Führt man die Konstruktion aus, so erhält man Fig. 17, in welcher die gesuchten Beziehungen zwischen y_3 und r und zwischen y_3 und v wiedergegeben sind. Um den Kurvenverlauf näher zu erläutern, beachte man, daß nur die ausgezogenen Kurventeile in Fig. 16 in Frage kommen, welche durch orthogonale Projektion der Umkehrpunkte des Kreises herausgeschnitten werden. Der Kreis in Fig. 16 wird auf der y-Achse verschoben, wenn die Einstellung y_1 des Primärkreises geändert wird. Gleitet der Kreis in Fig. 16 nunmehr von rechts nach links und erreicht den ersten Umkehrpunkt der Schleifenkurve, so bildet sich die Insel aus. Ist der Kreis an den zweiten Umkehrpunkt gelangt, so teilt sich die Insel in zwei Schleifen auf. Der Kreis in Fig. 16 befindet sich in der Nähe dieses Umkehrpunktes, und Fig. 17 läßt daher die Umbildung der zweiteiligen Kurve in eine einteilige Kurve, bestehend aus einer links liegenden größeren Schleife und einer rechts liegenden kleineren Schleife, erkennen. Innerhalb der Insel liegen drei Verzweigungspunkte der dreiblättrigen (r, y_3)-Ebene, deren Verzweigungsschnitte, wie in Abschnitt d), sowohl nach Frequenzen wie nach Dämpfungen diskutiert werden können.

Durchläuft man die Kurve, welche die Insel in Fig. 17 durchsetzt, von rechts nach links, so sind beim Eindringen in die Insel

die Vorbedingungen für das Zustandekommen von Schwebungen gegeben. Solche Schwebungen treten bei geeigneten Rückkopplungsgraden auf, ihre Herstellung erfordert indessen einige Geduld, da es auf eine genaue Einstellung des Primärkreises und der Rückkopplung ankommt.

Wird die primäre Rückkopplung durch sekundäre Rückkopplung ersetzt, so kann der Kurvenzug, welcher die Insel durchsetzt, be-

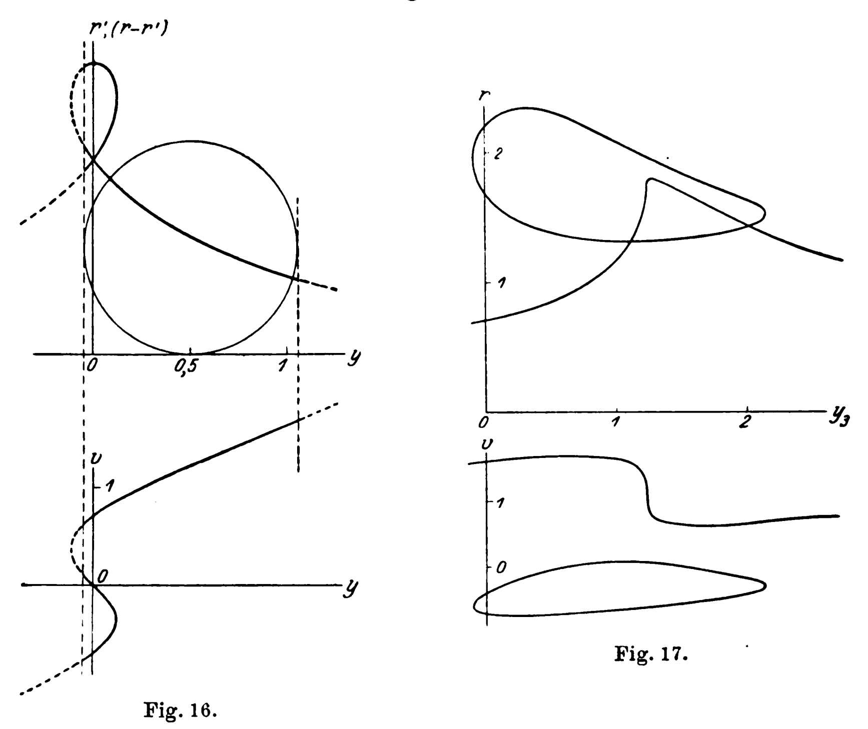


Fig. 16.

Fig. 17.

seitigt werden, und zwar ergibt sich nur bei bestimmten Einstellungen des Primärkreises und Änderung der Eigenschwingungen des Tertiärkreises ein geschlossener Kurvenzug. Obschon diese Tatsache von Interesse ist, betrifft sie nicht den Gegenstand der Untersuchung.

Die vorstehenden Ausführungen geben noch zu einer Bemerkung Anlaß. Die Bedingungen, unter denen Schwebungen auftreten, wurden angegeben. Wie in der Einleitung des ersten Teiles der Untersuchung hervorgehoben wurde, finden im allgemeinen, auch wenn beide Schwingungen den gleichen Rückkopplungsgrad aufweisen, Schwebungen nicht statt. Vielmehr bleibt bei Veränderung der Eigenschwingungen eines Systems die vorhandene Schwingung für einen bestimmten Bereich bestehen, auch wenn die andere mögliche

Schwingung wahrscheinlicher geworden ist. Diese Erscheinung bezeichnet man in der Technik als „Ziehen“. Das Auftreten der Schwebungen macht begreiflich, daß eine umfassende analytische Behandlung der Erscheinung nicht ausführbar ist[1]). Um so bemerkenswerter ist der Fall des Umspringens von der einen in die andere Schwingung, welcher nur durch die hochgezogene Schwingung verursacht wird. Dieser von mir entdeckte Fall, welcher im zweiten Teile der Untersuchung in Abschnitt d) bereits berührt wurde, ist durch die Umkehrpunkte der aus dem linearen Ansatz hergeleiteten Schleifenkurve gegeben. Von diesem Vorgang habe ich später oszillographische Aufnahmen gemacht, welche in Fig. 18 wiedergegeben sind. Die Oszillogramme sind unter denselben Bedingungen wie die von Fig. 13 und 14 aufgenommen und stellen den Strom im Primärkreise und den Anodenstrom dar. In dem oberen Oszillogramm haben die beiden Kreise eine Kopplung, welche in der Nähe der kritischen Kopplung liegt, während das untere bei einer festeren Kopplung aufgenommen ist.

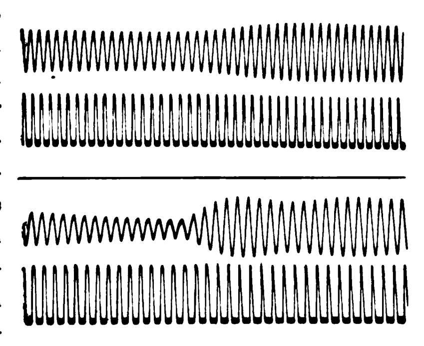


Fig. 18.

Indem bei wachsender Rückkopplung von einem bestimmten Grade ab der Bereich zwischen den Umspringstellen nicht mehr zunahm, konnte geschlossen werden, daß die Umkehrpunkte erreicht wurden, und zwar besaß die Primärkapazität an den Sprungstellen für das obere Oszillogramm die Werte $0{,}277 \pm 0{,}004\ \mu F$, für das untere die Werte $0{,}278 \pm 0{,}023\ \mu F$. Für die festere Kopplung kann der Beweis auch durch Rechnung erbracht werden. Die Dämpfung des Sekundärkreises und die Kopplung wurden oszillographisch bestimmt, indem einerseits eine abklingende Schwingung aufgenommen wurde (Oszillogramm in Fig. 3a des ersten Teiles), andererseits die Schwebungen im gekoppelten System bei abgestimmten Kreisen. Aus den Werten

$$\vartheta = 0{,}09, \qquad k = 0{,}08, \qquad \varDelta C_1 : C_1 = 0{,}083$$

kann durch Konstruktion der zugehörigen Schleifenkurve die Richtigkeit der Behauptung erwiesen werden. Die Oszillogramme zeigen

[1]) Unter besonders einfachen Annahmen hat B. van der Pohl eine analytische Begründung des metastabilen Gebietes gegeben. Phil. Mag. **43**, 700, 1922. Die Berücksichtigung der fünften Oberschwingung liefert das Ergebnis, daß auch bei Gittervorspannung mittels Batterie Schwebungen möglich sind. Solches wäre bei schnellen Schwebungen innerhalb der Kohärenzbereiche denkbar.

die Diskontinuität des Vorganges bezüglich der Frequenz, indem bei dem ersten Oszillogramm nach der Amplitudenzunahme noch eine schwache Amplitudenabnahme erfolgt, bei dem zweiten Oszillogramm eine mehrfache Amplitudenänderung zu erkennen ist. Einen noch schärferen Beweis für diese Diskontinuität stellen die durch anomale Rückkopplung erzeugten Schwebungen dar. Selbst unterhalb der kritischen Kopplung können bei geeigneten Rückkopplungsgraden noch Schwebungen erzeugt werden. Fig. 19 erläutert dies. Die links vom Verzweigungspunkte eingezeichnete Ordinate schneidet die Kurve in zwei Punkten, welche verschiedenen Schwingungen angehören. Indessen treten die Schwebungen nur bei geeigneten Rückkopplungsgraden auf, und es bleibt hinzuzufügen, daß die beiden Schwingungen, sobald sie gleichzeitig vorhanden sind, in Abhängigkeit von der Rückkopplung sich auch bezüglich ihrer Frequenz gegenseitig beeinflussen. Die im ersten Teil wiedergegebenen Oszillogramme, welche innerhalb der Kohärenzbereiche bei starken Rückkopplungen aufgenommen sind, bestätigen dies.

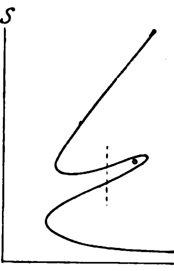


Fig. 19.

Berlin, 29. März 1924.

Über eine Art der Sekundärstrahlung der γ-Strahlen.

Von **D. Skobelzyn** in Leningrad (Rußland).

(Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 15. April 1924.)

Die γ-Strahlen des Radiums wurden mit Hilfe der Methode von C. T. R. Wilson untersucht. Es wurde die Elektronenemission mit einer Reichweite von der Ordnung eines oder mehrerer Zentimeter beobachtet. Die Resultate dieser Beobachtungen stehen in einem vollen Einklange sowohl mit den Folgerungen der Debye-Comptonschen Theorie der Streuung, welche zur Annahme der Existenz eines „Rückstoßes" führt, als auch mit den Beobachtungen von Wilson und Bothe, die die betreffende Erscheinung im Falle harter Röntgenstrahlen beobachtet haben.

Die Wilsonsche Methode, mit deren Hilfe die Frage nach der Absorption der Röntgenstrahlen vor 12 Jahren endgültig beantwortet wurde, gibt uns gegenwärtig die Möglichkeit, dem Verständnis des elementaren Mechanismus der Zerstreuung der Strahlungsenergie näher zu kommen — ein Problem, dessen grundlegende Bedeutung allgemein anerkannt ist.

Die Absorption eines Energiequantums der Röntgenstrahlung wird von dem Ausschleudern eines Elektrons begleitet. Die Geschwindigkeit des ausgeschleuderten Elektrons entspricht der Einsteinschen Gleichung; sie genügt zur Ionisierung des Gases durch das Elektron auf einer Weglänge von der Ordnung eines oder mehrerer Zentimeter. Während der Zerstreuung eines Strahlungsquantums wird, nach der Debye-Comptonschen Theorie, dem Elektron ebenfalls eine Geschwindigkeit mitgeteilt, die aber im Falle der Röntgenstrahlen klein ist im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Elektronen, welche ein ganzes Quant der Strahlungenergie erhalten haben (der Photoelektronen); sie kann durch die photographische Methode von Wilson nur in dem Falle entdeckt werden, wo die Wellenlänge der Röntgenstrahlung kleiner als 0,5 Å ist. In diesem Falle kommt auf den Wilsònschen Aufnahmen eine große Anzahl von Elektronen zum Vorschein, deren Weglängen gewöhnlich von der Größenordnung 0,1 mm sind und selbst für härteste Strahlung den Wert 1,5 mm nicht übertreffen [1]) („sphere tracks", „fish tracks"). Diese Rückstoßstrahlung wurde auch von Bothe beobachtet [2]).

Der von Debye und Compton eingeführten Vorstellung über den Mechanismus der Zerstreuung liegt die Annahme der Existenz

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **104**, 10, 1923.

[2]) ZS. f. Phys. **16**, 319; **20**, 237, 1923.



eines „Rückstoßes“ des die Zerstreuung hervorrufenden Elektrons zugrunde. Ein unmittelbarer Nachweis der Existenz dieses Rückstoßes kann an und für sich als eine wesentliche Bestätigung der Richtigkeit dieser Vorstellungen gelten. Jedoch kann die Erscheinung unter den Verhältnissen, in denen sie von Wilson beobachtet wurde, nicht mit der erwünschten Vollständigkeit untersucht werden. Die Weglänge des einen Rückstoß erleidenden Elektrons ist viel zu klein, um eine Prüfung der Folgerungen der Theorie zu ermöglichen. Speziell kann die Frage nach der Richtung des Rückstoßes nicht beantwortet werden, nämlich die Frage, ob der Rückstoß nur in der Richtung des ursprünglichen Strahles geschieht, wie es die Wilsonschen Aufnahmen anzudeuten scheinen, oder ob nicht vielmehr verschiedene Richtungen des Rückstoßes möglich seien. Wie es Wilson hervorhebt, ist die erstere Annahme sehr wohl mit der Vorstellung vereinbar, daß die Streuung eines Strahlungsquantums in der Form einer kontinuierlichen sphärischen Welle geschieht, wobei der gesamte Impuls des ursprünglichen Strahles, der den Wert $-\frac{h\nu}{c}$ hat, an das Elektron abgegeben wird. Die korpuskulare Theorie von Debye-Compton, die dem Quant der zerstreuten Strahlung eine völlig bestimmte Richtung zuschreibt, führt dagegen zu dem Schluß, daß der Rückstoß nicht nur in der Richtung des ursprünglichen Strahles, sondern auch in verschiedenen anderen Richtungen erfolgen kann, die mit der Richtung des primären Strahles einen Winkel bilden, der den Wert 90° nicht übertrifft. Die erwähnte Zweideutigkeit der möglichen Deutung der Tatsachen, die von der Theorie der Zerstreuung vorausgesagt und mit Hilfe der Wilsonschen Methode beobachtet sind, bezieht sich auch auf diejenigen Erscheinungen, welche zur Prüfung der Theorie auf spektroskopischem Wege dienen könnten. Auch in diesem Falle kann die grundlegende Tatsache, daß nämlich der Strahl infolge der Zerstreuung weicher wird, eine Tatsache, die als Ausgangspunkt der Comptonschen Berechnungen gedient hat, durch den Dopplereffekt erklärt werden, wenn man die Annahme von der sphärischen Wellenform der Zerstreuung beibehält und die Übertragung des Impulses $-\frac{h\nu}{c}$ an das streuende Elektron annimmt[1]).

Der Umstand, daß die von Wilson erhaltenen Resultate sich als unbefriedigend erweisen, ist dadurch bedingt, daß Wilson Röntgenstrahlen angewandt hat, deren Härte die „Grenzhärte“ nur wenig

---

[1]) Bauer, C. R. 177, 1031, 1923.

übertraf; unter Grenzhärte verstehen wir diejenige kleinste Härte, welche nötig ist, damit man die Erscheinung mit Hilfe der Wilsonschen Methode beobachten könne. Das einfachste Mittel, die Erscheinung in einem sehr viel größeren Maßstabe zu beobachten, ist die Anwendung der γ-Strahlen des Radiums.

Die Möglichkeit der Anwendung der Methode der Kondensationskammer zur Untersuchung der betrachteten Erscheinung könnte vielleicht auf den ersten Blick zweifelhaft erscheinen; die Erscheinung wird nämlich durch sehr harte Strahlen, die γ-Strahlen, hervorgerufen; die letzteren wirken aber auf das Gas viel schwächer, als die weichen Röntgenstrahlen. Hierzu ist folgendes zu bemerken. Freilich existiert ein großer quantitativer Unterschied zwischen den Strahlen beider Typen in bezug auf die Absorption; der Unterschied in bezug auf den durch Zerstreuung hervorgerufenen Effekt ist aber bei weitem nicht so wesentlich. Der wahre Absorptionskoeffizient, der mit der dritten Potenz der Wellenlänge abnimmt, ist für γ-Strahlen ganz unbedeutend. Der Unterschied zwischen den Streuungskoeffizienten ist dagegen bei weitem nicht so groß $\left(\frac{s}{\varrho} = 0{,}2\right.$ für Röntgenstrahlen und $\left.\frac{s}{\varrho} = 0{,}04\right.$ für γ-Strahlen$\left.\right)$.

Nach der neuen Streuungstheorie wird ein einzelnes Energiequant durch ein einziges Elektron zerstreut. Die Anzahl der Elektronen, die in einem gegebenen Gasvolumen während einer Zeiteinheit einen Rückstoß erlitten haben, ist also der Anzahl der in demselben Volumen zerstreuten Quanten gleich. Nimmt man die Anzahl der von 1 g Radium emittierten Quanten gleich $3{,}4 \cdot 10^{10}$ in der Sekunde [1]) und setzt man den Streuungskoeffizienten gleich 0,04 [2]), so kann man nach einer einfachen Rechnung die Anzahl der Elektronen bestimmen, die in einem gegebenen Volumen einen „Strahlungsstoß“ erlitten haben. Diese rohe Berechnung ergibt für die Wilsonsche Kammer eine Zahl von der Ordnung 10 in 0,01 sec, falls ein Präparat von 30 mg Radium in einem Abstand von 50 cm von der Kammer sich befindet, eine Zahl, die für die Beobachtung und zum Photographieren völlig ausreicht.

Im Falle der γ-Strahlen, deren Wellenlänge von der Ordnung 0,01 Å ist, kann die dem Elektron durch den Rückstoß mitgeteilte Energie einen sehr beträchtlichen Wert annehmen; erfolgt der Rück-

---

[1]) Rutherford, Rad. Subst., S. 294.

[2]) Nach der Comptonschen Theorie muß man in der obigen Rechnung $\frac{s}{\varrho}$ gleich 0,07 setzen. Compton, Phys. Rev. **21**, 500, 1923.

stoß in der Richtung des primären Strahls (d. h. ist der Streuungswinkel gleich 180°), so ist die Energie von der Ordnung $h\nu$, d. h. von der Ordnung der Energie der β-Strahlen. Die Weglänge dieser schnellen Elektronen übertrifft vielfach die Dimensionen der Wilsonschen Kammer, und die Untersuchung dieser Wege mit Hilfe der Kondensationsmethode würde schwierig sein. Nun ist aber nach der Comptonschen Theorie der Fall der Streuung unter einem so großen Winkel höchst unwahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit der Streuung erreicht vielmehr ihren größten Wert für kleine Winkel; die von Compton erhaltene empirische Kurve, die die Abhängigkeit der Intensität der Streuung von dem Streuungswinkel wiedergibt, und ebenso die von ihm theoretisch abgeleitete Kurve, zeigt, daß die betrachtete Wahrscheinlichkeit sehr stark mit der Zunahme des Winkels abnimmt. Für kleine Streuungswinkel ist die dem Elektron mitgeteilte Energie klein im Vergleich mit der Strahlungsenergie, wobei die Richtung des geschleuderten Elektrons nahezu senkrecht zur Richtung des Strahles ist. Ist z. B. der Streuungswinkel gleich 20°, so erhält das Elektron (im Falle $\lambda = 0{,}024$ Å) die Energie 0,06 $h\nu$, welcher eine Weglänge von etwa 4 cm entspricht.

Aus dem oben Gesagten können wir den folgenden Schluß ziehen. Falls der Mechanismus der Streuung der Debye-Comptonschen Hypothese entspricht, darf man erwarten, daß in einem der Wirkung der γ-Strahlen unterworfenen Gase mit Hilfe der Wilsonschen Methode eine Elektronenstrahlung kleiner Reichweite entdeckt werden kann.

Wir haben den durch die γ-Strahlen eines Radiumpräparats von 0,03 Curie hervorgerufenen Effekt beobachtet, wobei wir uns eines nach den Wilsonschen Daten konstruierten Expansionsapparats bedienten. Unter günstigen Umständen — wenn die adiabatische Ausdehnung von keinerlei störenden Strömungen begleitet wird — kann die Erscheinung sehr deutlich auf visuellem Wege beobachtet werden, wenn dabei die Kammer durch ein genügend starkes Strahlenbündel von einem Lichtbogen beleuchtet ist. Zahlreiche visuelle Beobachtungen dieser Art wurden auch wirklich ausgeführt. Diese Beobachtungen, sowie die von uns erhaltenen photographischen Aufnahmen, haben mit voller Eindeutigkeit das Erscheinen zahlreicher durch die γ-Strahlen im Gase erzeugter Elektronen festgestellt, deren Weglängen von Bruchteilen eines Zentimeters bis 8 bis 10 cm variierten.

Die Resultate unserer Beobachtungen unterscheiden sich von Daten, die Wilson in seiner im Jahre 1912 erschienenen Schrift[1]) angibt.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. 87, 285, 1912.



Wilson schreibt nämlich: „the tracks in this case[1]) are doubtless those of β-particles starting in the walls of the vessel“.

Es scheint, daß die zitierte Behauptung eher als eine Annahme anzusehen ist, die keiner weiteren Prüfung unterworfen wurde. Die Wilsonsche Methode gibt selbstverständlich die Möglichkeit, die Frage zu beantworten, ob die das Gas ionisierenden Elektronen im Gase selbst oder in den Wänden des Gefäßes entstehen. Am deutlichsten kann man sich in der unmittelbaren Wirkung der γ-Strahlen auf das Gas in dem Falle überzeugen, wenn man ein genügend schmales Bündel von γ-Strahlen anwendet und dieses Bündel auf solche Weise durch die Kammer durchgehen läßt, daß ihre obere Wand und der Kolben vor der Wirkung der γ-Strahlen geschützt sind. Die Beobachtungen mit einem schmalen Strahlenbündel wurden auch tatsächlich vorgenommen. Das Bündel wurde durch einen Spalt in einem Stück Blei ausgesondert; die Breite des Spalts betrug 0,4 cm und die Länge 35 cm. Das Bündel ging in der Mitte zwischen den beiden horizontalen Wänden der Kammer hindurch, deren Abstand mehr als 3 cm betrug. Beide Wände waren somit vollständig der Wirkung der γ-Strahlen entzogen. In diesem Falle wurden im Zentrum der Kammer Elektronenbahnen beobachtet, deren Länge von der Ordnung eines Zentimeters war und die in einem bedeutenden Abstande von der Seitenfläche der Kammer begannen (die letztere war 16,5 cm im Durchmesser). Längere Wege, von der Ordnung 8 bis 12 cm, waren auch deutlich sichtbar; in der Mehrzahl der Fälle konnte man feststellen, daß sie im Gase entstehen.

Die Beobachtungen mit einem schmalen Strahlenbüschel ermöglichten auch festzustellen, daß der Effekt keineswegs der weichen sekundären Strahlung zugeschrieben werden kann, deren Quelle im Radiumpräparat selbst stecken konnte. Die Benutzung der Blei- und Kupferschirme bedeutender Dicke hat nämlich keine merkliche Änderung des Effektes hervorgerufen.

Vor kurzem haben wir begonnen, die Erscheinung zu photographieren; die zurzeit erhaltenen Aufnahmen bestätigen mit voller Eindeutigkeit die oben angeführten Resultate der visuellen Beobachtungen.

Die Tatsache, daß im Falle der Ionisation durch γ-Strahlen die Wege der ionisierenden Teilchen meistens im Gase selbst beginnen, kann unmittelbar durch Beobachtung dieser Wege mit Hilfe der

---

[1]) Im Falle der Ionisierung durch γ-Strahlen.

Kondensationsmethode festgestellt werden. Die Wirkung der Wände des Gefäßes scheint unbedeutend zu sein[1]).

Dasselbe läßt sich auch in bezug auf die Wirkung der γ-Strahlen auf das Elektroskop oder die Ionisierungskammer behaupten, falls die Wände dieser Apparate aus Glas oder aus leichten Metallen bestehen. Diese Behauptung wird durch unmittelbare Messungen bestätigt. So hat z. B. Eve[2]) die durch γ-Strahlen hervorgerufene Ionisation mit Hilfe eines Elektroskops gemessen, dessen Wände aus einem sehr dünnen Aluminium (etwa 0,003 cm Dicke) bestanden, das in bezug auf die Absorption der β-Strahlen einer Luftschicht von 1 cm Dicke entsprach. Dieses Elektroskop konnte in einem Aluminiumzylinder von 1 mm Dicke angebracht werden. Durch Verwendung des Aluminiumzylinders wurde aber die Ionisierung nur auf 5 Proz. erhöht. W. H. Bragg[3]), Laby und Kaye[4]) u. a. sind zu einem entgegengesetzten Schluß gelangt: sie nahmen an, daß die das Gas ionisierenden Elektronen in den Wänden des Gefäßes erzeugt werden. Die genannten Autoren sind jedoch zu diesem Schluß auf einem indirekten Wege gekommen, indem sie die Abhängigkeit der Ionisation im Gase von dem im Gase herrschenden Druck untersuchten. Sie gingen von der Tatsache aus, daß die Ionisierung näherungsweise linear mit dem Druck wächst, sowie von der Annahme, daß die durch γ-Strahlen dem Elektron mitgeteilte Geschwindigkeit von der Ordnung derjenigen der am stärksten eindringenden β-Strahlen ist. Eine annähernde lineare Abhängigkeit ist aber auch in dem Falle zu erwarten, wenn die sekundäre Elektronenstrahlung im Gase selbst entsteht, falls nur die Weglänge der Mehrzahl der ionisierenden Partikel kleiner als die Dimensionen des Gefäßes ist, was nach unseren Beobachtungen auch wirklich stattfindet.

Erscheinen die Elektronen im Gase beim Durchgang von γ-Strahlen, wobei die Geschwindigkeit der Elektronen von der Ordnung der-

[1]) Einen sehr bedeutenden Einfluß der Wände des Gefäßes könnte man in dem Falle erwarten, wo die γ-Strahlen sehr schnelle Elektronen, wie z. B. β-Partikeln, erzeugen, mit einer Weglänge (in der Luft) von der Ordnung mehrerer Dezimeter. In der Wilsonschen Kammer würde man in diesem Falle das Auftreten einer großen Anzahl nahezu geradliniger Wege zu erwarten haben, die die Kammer in verschiedenen Richtungen durchkreuzen (die Aufnahmen der Elektronenbahnen dieser Art sind in der neuen Arbeit von Wilson angeführt). Für die tatsächlich beobachtete Erscheinung ist der Umstand charakteristisch, daß die Nebelfaden eine sehr bedeutende Krümmung besitzen und größtenteils innerhalb der Kammer mit einer eigenartigen Verdickung und mit einer Schleife endigen. Die geradlinigen Wege kommen bedeutend seltener vor.

[2]) Phil. Mag. 22, 534, 1911.

[3]) Ebenda 20, 385, 1910.

[4]) Ebenda 16, 879, 1908.

jenigen eines gewöhnlichen Kathodenstromes ist, so wird diese Erscheinung durch die Wilsonsche Methode auch wirklich aufgedeckt und ermöglicht eine unmittelbare Prüfung der Folgerungen der Theorie. Das Studium der Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen bildet den Gegenstand der weiteren Untersuchung. Jedoch können wir schon jetzt behaupten, daß in der Regel die Richtungen der Elektronen keineswegs mit derjenigen der γ-Strahlen zusammenfallen, wie es sein müßte, wenn der Mechanismus der Zerstreuung den klassischen Vorstellungen entspräche. In vielen Fällen haben wir Elektronen beobachtet, die in einer Richtung ausgeschleudert wurden, welche zu derjenigen der γ-Strahlen näherungsweise senkrecht ist (entsprechende Aufnahmen sind auch schon erhalten). Es scheint, daß gerade eben diese Richtung die vorherrschende Richtung ist.

Zusammenfassung.

Beim Durchgang eines Bündels von γ-Strahlen durch die Wilsonsche Wolkenkammer wurden im Gase Elektronen beobachtet, deren Geschwindigkeit einer Weglänge von der Ordnung einiger Zentimeter entspricht. Diese Geschwindigkeit ist sehr viel kleiner als diejenige, welche man nach der Einsteinschen Gleichung im Falle des photoelektrischen Effektes der γ-Strahlen erwarten könnte.

Die betrachteten Richtungen der Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen fielen im allgemeinen nicht mit der Richtung der γ-Strahlen zusammen.

Die Resultate unserer Beobachtungen, sowie derjenigen von C. T. R. Wilson (seine Aufnahmen zeigen im Falle harter Röntgenstrahlen die Anwesenheit sehr kurzer Weglängen) können durch die Annahme eines „Rückstoßes“ erklärt werden, den das Elektron als Resultat der Zerstreuung eines Strahlungsquantums erfährt. Die Beobachtungen von Wilson kann man wohl mit der Annahme, die Zerstreuung geschehe in Form einer sphärischen Welle, in Einklang bringen; unsere Beobachtungen dagegen widersprechen dieser Annahme und stimmen, wie es scheint, vielmehr mit den Folgerungen der Debye-Comptonschen Theorie überein.

Leningrad, Physik. Lab. d. Polytechn. Institutes, 6. April 1924.



Zur Methodik der Messungen der kritischen Spannungen.

Von **Lydia Inge** und **Alexander Walther** in Leningrad.

(Eingegangen am 15. April 1924.)

Um die Frage zu beantworten, ob die Dichte der bei den Messungen der kritischen Spannungen gebrauchten Netze auf die beobachteten Werte dieser kritischen Spannungen einen Einfluß ausüben könnte, wurde eine Reihe von Messungen unternommen. Es ließ sich aber kein Einfluß feststellen.

Unlängst hat Semenoff darauf hingewiesen[1]), daß die experimentell gefundenen Werte der kritischen Spannungen mit Fehlern behaftet sein können, da die feine Struktur der bei den entsprechenden Messungen vorhandenen elektrischen Felder außer acht gelassen wurde. Es ergab sich nämlich die Frage, inwiefern der Energiezuwachs, den die Ionen in einem von Drahtnetzen gebildeten elektrischen Felde erhalten, mit der an diese Netze angelegten Spannungsdifferenz übereinstimmte. Es war zu erwarten, daß die Mehrzahl der Ionen einen etwas abweichenden Energiezuwachs bekam. Um diese Frage zu beantworten, wurde von uns eine Untersuchung der elektrischen Felder der Drahtnetze unternommen[2]), wobei es sich herausstellte, daß diese Abweichungen unter den Bedingungen, unter denen die Messungen der kritischen Potentiale gewöhnlich ausgeführt werden, mehrere Prozente erreichen können.

Die weiter sich darbietende Frage wäre dann experimentell herauszufinden, in welchem Maße die gefundenen Werte der kritischen Potentiale von der Art der verwendeten Netze abhängen.

Vom theoretischen Standpunkte aus mußte man einen asymptotischen Gang der Ionisationskurve erwarten, und zwar aus zweierlei Gründen:

1. Bei Steigerung des die ionisierenden Elektronen beschleunigenden Feldes bekommen zuerst nur sehr wenige, dicht an den das Netz bildenden Drähten vorbeigeflogene Elektronen die nötige Energie, um ionisieren zu können. Die Anzahl dieser schnelleren Elektronen wird bei weiterer Steigerung des beschleunigenden Feldes allmählich größer und ebenso allmählich muß auch die Ionisationskurve steigen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 31, 1923.
[2]) Ebenda **19**, 192, 1923.



Einen steilen Aufstieg können wir nur dann erwarten, wenn nahezu alle Elektronen die für die Ionisation nötige Energie besitzen werden, d. h. bei einem Wert der angelegten Spannungsdifferenz, der von der Ionisationsspannung um mehrere Prozente abweichen kann.

2. Die Niveauflächen dicht am Netz sind nahezu geschlossene Zylinderflächen, und nur innerhalb des von ihnen eingeschlossenen Raumes können die schnelleren Elektronen existieren und ionisieren. Dieser Raum ist anfänglich verschwindend klein und wächst dann allmählich bei Steigerung der Spannung.

Die Steilheit des Aufstieges der Ionisationskurve muß in hohem Grade von der Dichte der verwendeten Netze abhängen. Es ließ sich deshalb erwarten, daß man bei verschiedenen Netzen verschiedene Werte für die Ionisationsspannungen erhalten konnte.

Um zu prüfen, ob solch ein Einfluß vorhanden ist, wurde von uns eine Reihe von Messungen der Ionisationsspannungen in Dämpfen von Hg und Cd ausgeführt, wobei die Dichte der Netze in weitem Grade verändert wurde (von 0,2 mm Drahtdurchmesser und 0,8 mm Maschenweite bis zu 0,5 mm Durchmesser und 2 mm Maschenweite). Die Ionisationsspannungen wurden sowohl nach der Methode von Franck, als auch nach derjenigen von Goucher gemessen. Da der Effekt besonders scharf bei niederen Dampfdrucken hervortreten mußte, arbeiteten wir bei einem Druck von 0,01 bis 0,0005 mm Hg.

Wider jegliche Erwartung bekamen wir für Hg als Wert der Ionisationsspannung bei allen Netzen und beiden Anordnungen ein und denselben Wert — 10,4 ± 0,1 Volt. Für Cd ergab sich der Wert von 9,0 ± 0,1 Volt. Die Kurven zeigten auch keineswegs einen asymptotischen Gang. Bis zum Wert der Ionisationsspannung war der Strom verschwindend klein, zeigte dann eine scharf ausgeprägte sprungartige Vergrößerung, und stieg wieder allmählich an, so daß, wenn man die Voltachse um den Wert des Sprunges nach oben verschob, man den erwarteten asymptotischen Gang bekam. Je dichter das Netz war, das man benutzte, um so größer war der Sprung und um so steiler stieg nach ihm die Kurve an.

Wenn auch die Ursache dieses sprunghaften Einsetzens des Ionisationsstromes gänzlich unbegreiflich bleibt, läßt sich dennoch aus unseren Beobachtungen aller Wahrscheinlichkeit nach schließen, daß der gesuchte Effekt für Hg und Cd nicht existiert. Wahrscheinlich trifft dies auch für die anderen Stoffe zu. Die bisher vollführten Messungen der kritischen Potentiale bedürfen also in dieser Hinsicht keiner Korrektur.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, März 1924.



Die Zahl der von Radium ausgesendeten α-Teilchen.

Von **Victor F. Hess** in Graz und **Robert W. Lawson** in Sheffield.

(Eingegangen am 16. April 1924.)

Die von Geiger und Werner kürzlich veröffentlichte Neubestimmung der Zahl der von 1 g Radium pro sec ausgesandten Zahl der α-Teilchen wird einer eingehenden Kritik unterzogen. Es werden drei Haupteinwände vorgebracht und begründet. Die Autoren schließen, daß der von Geiger und Werner erhaltene Wert zu niedrig ist und daß die von ihnen selbst im Jahre 1918 erhaltene Zahl ($3,72 . 10^{10}$) nicht weit ab vom richtigen Werte liegen kann. Einwände von Geiger und Werner gegen die zuletzt erwähnte Bestimmung werden als nicht zutreffend zurückgewiesen.

Vor kurzem haben H. Geiger und A. Werner[1]) in dieser Zeitschrift die Resultate der von ihnen mittels der Szintillationsmethode ausgeführten Neubestimmung der Zahl der von 1 g Radium pro Sekunde ausgesendeten Zahl von α-Teilchen veröffentlicht. Sie finden für diese Zahl den Wert $3,4 . 10^{10}$. Dieser stimmt mit der von E. Rutherford und H. Geiger[2]) ursprünglich gefundenen Zahl überein, weicht aber von dem später von Rutherford[3]) angegebenen korrigierten Werte ($3,57 . 10^{10}$) ab und differiert ganz beträchtlich von dem von uns[4]) im Jahre 1918 gefundenen Werte $3,72 . 10^{10}$.

Angesichts dieser Unstimmigkeit möchten wir uns erlauben, im folgenden einige Bemerkungen zur Arbeit von Geiger und Werner zu veröffentlichen, insbesondere da wir am Beginne unserer langen Experimentalarbeit zu Resultaten gelangten, die durchaus ähnlich denen Geigers und Werners sind; erst nach längerer Fortsetzung unserer Beobachtungen und nach Vornahme zahlreicher Verbesserungen an unserem Apparat konnten wir der mannigfachen experimentellen Schwierigkeiten Herr werden und gleichmäßig höhere Werte erhalten.

Nach sorgfältigster Durchsicht des nun vorliegenden gesamten Beobachtungsmaterials sind wir auch jetzt noch der Ansicht, daß unser Wert $3,72 . 10^{10}$ nicht weit ab vom wahren Wert liegen muß, und wir möchten im folgenden die Gründe auseinandersetzen, welche dafür sprechen, daß Geigers und Werners Wert ($3,4 . 10^{10}$) zu niedrig ausgefallen ist.

---

[1]) ZS. f. Phys. **21**, 187—203, 1924.
[2]) Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908.
[3]) Phil. Mag. (6) **28**, 320, 1914.
[4]) Wien. Ber. **127** [2a], 405, 1918.

§ 1. Bemerkungen über die von Geiger und Werner benutzten Präparate. Wegen der mit der Benutzung kurzlebiger radioaktiver Präparate (Ra C) verbundenen Schwierigkeiten entschieden sich Geiger und Werner dafür, kleine kegelförmig gestaltete Emanationsbehälter mit Glimmerfenster zu verwenden, ähnlich wie sie früher in Rutherfords Laboratorium in Manchester in Anwendung kamen. Der Kegel selbst bestand aus Messing, war auf Hochglanz poliert (Volumen etwa 10 cmm) und war an seinem Scheitel mit einem feinen Platinröhrchen (Länge 5 bis 6 mm, Durchmesser 0,1 mm) mittels Hartlots verbunden, an dessen anderem Ende das Glasröhrchen angeschmolzen wurde, welches zur Emanationsquelle führte. Diese kleinen kegelförmigen Behälter wurden mit Radiumemanation und den übrigen abgepumpten Gasen bei einigen Zentimetern Druck gefüllt und dann das Glasröhrchen dicht an der Platinkapillare zugeschmolzen. Das Volumen der letzteren war etwa 1 Proz. des Trichtervolumens und wurde als „toter Raum“ in Rechnung gezogen.

Uns erscheint die Benutzung derartiger Behälter bei Zählversuchen anfechtbar aus folgendem Grunde: Wie wohl bekannt, enthält Platin nicht unbeträchtliche Mengen okkludierter Gase, die durch Erhitzen teilweise sogar schon bei 100° C ausgetrieben werden können. Beim Abkühlen des Platins in einem gashaltigen Raum beginnt es wieder Gas zu okkludieren, zuerst rasch, dann immer langsamer im Verlaufe einiger Zeit. Bei den Geiger-Wernerschen Emanationsbehältern wird nun die Platinkapillare während des Abschmelzens notwendigerweise erhitzt, und während dieses Prozesses werden merkliche Mengen okkludierter Gase in den Kegel übertreten, in dessen Innern ja auch kleiner Druck herrscht. Während des Abkühlens wird dann das Platinröhrchen Gas aus dem Kegelraum wieder okkludieren, und so wird etwas Emanation aus dem Kegelraum verschwinden. Man braucht nur anzunehmen, daß etwa 0,05 cmm des Gasgemisches (bei normalem Druck und normaler Temperatur) in dieser Weise verschwinden, um die Diskrepanz von 10 Proz. zwischen unseren und Geigers und Werners Zählungen zu erklären: denn die okkludierte Emanation würde wohl (wenigstens zum größten Teil) bei Bestimmung der Emanationsmenge nach der γ-Strahlmethode wirksam sein, während sie bei den Zählungen gänzlich unwirksam ist. Es mag wohl sein, daß dieser Effekt kleiner ist als 10 Proz. Aber jedenfalls wird eine nicht unbeträchtliche Emanationsmenge auf diese Weise für die Zählung verloren gehen, und man müßte erwarten, daß der okkludierte Bruchteil mittels der γ-Strahlmethode leicht nachgewiesen werden könnte.

Soweit in Geigers und Werners Arbeit längere Beobachtungsreihen erwähnt sind, haben wir auch das folgende graphische Verfahren angewendet: Wir zeichneten als Ordinaten die Zahl Z der α-Teilchen pro Gramm Radium und pro Sekunde, als Abszisse die von den Autoren angegebene Stärke des Präparates in Millicuries. Die mittlere Kurve, die sich so für die RaC-Bestimmungen mittels der Präparate K und O (nach Geigers und Werners Bezeichnung) ergibt, bestätigt die Anschauung, daß außer dem normalen radioaktiven Zerfall noch etwa 1 Proz. der Emanation (mit den anderen Gasen) pro Tag verschwand, d. h. für die Zählung unwirksam wurde. Auch die Ra-Emanationsbestimmungen mit den Präparaten O und L nach Geiger und Werner lassen eine Verminderung der Emanationsmenge mit der Zeit, wenn auch weniger deutlich, erkennen. Das übrige Zahlenmaterial reicht für die graphische Untersuchung dieser Art nicht aus. Man könnte natürlich auch annehmen, daß das Glimmerfenster nicht vollständig gasdicht war, aber nach dem Mitgeteilten ist es wohl wahrscheinlicher, daß das Verschwinden der Emanation durch langsam fortschreitende Okklusion im Platin bewirkt wurde. Angesichts dieses Resultats erscheint es durchaus möglich, daß bei der anfänglichen Abkühlung des Platinröhrchens mehrere Prozent der vorhandenen Emanationsmenge durch Okklusion verschwanden (vgl. den vorherigen Abschnitt).

Es ist sehr schade, daß Geiger und Werner das Radiumäquivalent ihrer Präparate im allgemeinen nur je einmal bestimmten und die bei späteren Versuchen anwesende Emanationsmenge nur nach der Zerfallskurve der Emanation berechneten. Bei wiederholter experimenteller Bestimmung wäre im Sinne unserer Ausführungen exakte Nachprüfung aller Versuche möglich gewesen.

Es ist von Interesse, darauf hinzuweisen, daß Geigers und Werners Resultat mit (RaEm — RaA — RaC) als Strahlungsquelle ($3{,}391 \cdot 10^{10}$) um ungefähr 1,6 Proz. höher ist wie das mit RaC allein als Strahlungsquelle ($3{,}336 \cdot 10^{10}$). Während die Emanation im ganzen Volumen des Trichterchens verteilt ist (bei niedrigem Druck), wird der aktive Beschlag (RaA, RaB, RaC) durch den Rückstoß beim Atomzerfall in die Wände des Behälters hineingehämmert in Tiefen, die von Null bis zur doppelten Reichweite der Rückstoßatome RaA und RaB im Wandmaterial variieren. Leichte Zerstreuungs- und Absorptionseffekte sind hierbei unvermeidlich, und wir glauben, daß die Korrektur hierfür eher 2 Proz. betragen wird als 1 Proz., wie Geiger und Werner vorschlagen.

§ 2. Bemerkungen über die Szintillationsschirme. Geiger und Werner haben bei der Bereitung des Zinksulfids für ihre Schirme große Sorgfalt beobachtet. Sie fanden bei Prüfung von einzelnen Kriställchen, daß unter 600 ungefähr 590 auf α-Strahlen reagierten. Bei Berücksichtigung der Größe der unempfindlichen Kristalle finden sie, daß ungefähr 99,6 Proz. ihres Zinksulfids auf α-Teilchen reagieren.

Diese individuelle Prüfung der Kristalle ist aber offenbar mit trockenem Zinksulfid ohne Bindemittel gemacht worden, und es ist sehr fraglich, ob sie dieselbe fast ausnahmslose Empfindlichkeit der Einzelkristalle gefunden hätten, wenn sie dieselben nach Anfeuchtung mit Ricinus- oder Terpentinöl (dem von ihnen gewählten Bindemittel) untersucht hätten. Es ist ja eine in der technischen Bereitung radioaktiver Leuchtmassen wohlbekannte Tatsache, daß alle Bindemittel, auch wasserfreie Lacke oder Öle, eine starke Reduktion der Flächenhelligkeit auf 30 Proz., ja selbst auf 20 Proz. der Leuchtkraft des reinen Pulvers hervorbringen, sogar dann, wenn nur minimale Mengen des Bindemittels verwendet werden. Und dies rührt sicher nicht so sehr von einer Reduktion der Helligkeit jeder einzelnen Szintillation her, als vielmehr von einer Verringerung der Gesamtzahl der wirksamen Treffer von α-Strahlen auf die Kriställchen.

Daher ist es, obschon Geiger und Werner eine Schätzung der nicht von Zinksulfid bedeckten, also wirksamen Schirmfläche geben, sehr zweifelhaft, ob sie berechtigt waren anzunehmen, daß die Szintillationsfähigkeit ihrer Schirme fast 100 Proz. betrug. Bisher hat man Schirme mit einer Szintillationsfähigkeit von 90 Proz. schon als annähernd optimal betrachtet.

§ 3. Bemerkungen zur Zählmethode. Geiger und Werner haben eine eigenartige Methode zur Ermittlung der wahren Zahl der Szintillationen aus den Beobachtungen ersonnen, welche sehr geistreich ist, aber jedenfalls zur Kritik Anlaß gibt.

Die Beobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, daß gleichzeitig von zwei Beobachtern die Szintillationen auf der Vorder- und Rückseite des Schirmes gezählt wurden. Es wird die vollkommen berechtigte Annahme gemacht, daß der erste Beobachter nur einen Bruchteil λ_1 der wirklichen Zahl N, der zweite Beobachter einen anderen Bruchteil λ_2 der wahren Zahl N wirklich sieht und zählt. Die von den Beobachtern gezählten Szintillationen sind daher

$$N_1 = \lambda_1 . N \qquad \text{und} \qquad N_2 = \lambda_2 . N.$$

Im Mittel werden nun diese Faktoren λ_1, λ_2 für jeden einzelnen Beobachter ziemlich konstant sein, aber es ist ebenso sicher, daß



für jeden Beobachter das λ von Tag zu Tag nicht unerheblich variieren wird.

Eine noch größere Unsicherheit involviert die von Geiger und Werner gewählte Methode zur Ableitung der wahren Zahl N der Szintillationen aus den beobachteten (kleineren) Zahlen N_1 und N_2 (l. c., S. 195); sie sagen: wenn die Zahl der von beiden Beobachtern gleichzeitig (innerhalb derselben Zeitspanne) registrierten Teilchen C genannt wird, so ist

$$C = \lambda_2 . N_1 = \lambda_1 \lambda_2 . N \quad \text{und ebenso} \quad C = \lambda_1 . N_2 = \lambda_1 \lambda_2 . N.$$

Aus den Registrierstreifen wird also die Zahl der Koinzidenzen entnommen (C) und dann die wahre Zahl der Szintillationen aus der Gleichung $N = N_1 . N_2 / C$ berechnet.

Theoretisch ist dies gerechtfertigt, wenn alle Szintillationen von gleicher Intensität sind und wenn die doppelte (d. h. von zwei Beobachtern simultan ausgeführte) Registrierung wirklich momentan, d. h. im Moment des Eintreffens jedes einzelnen Teilchens erfolgte. Dies ist aber in der Wirklichkeit unmöglich: Die genannten Autoren registrierten die Teilchen mittels zweier elektrischer Kontaktschlüssel auf einer Registriertrommel, während ein dritter Hebel die Zeitmarken automatisch aufzeichnete. Die Zeit zwischen dem Eintreffen jedes einzelnen Teilchens und dem Moment der Registrierung wird von der „persönlichen Gleichung" jedes Beobachters abhängen, aber auch für jeden einzelnen Beobachter durch verschiedene Einflüsse, z. B. Ermüdung, zu große Zahl der zufällig rascher aufeinanderfolgenden Teilchen usw., in recht weiten Grenzen verschieden ausfallen können. Auch werden sich die Beobachter verschieden verhalten, wenn zufällig zwei oder mehr Teilchen nahezu gleichzeitig am Schirme eintreffen. Wir wissen nicht, ob die Betätigung der Registrierhebel bei den genannten Autoren mit irgend einem Geräusch verbunden war: Aber von unseren Vorversuchen in den Jahren 1916/17 wissen wir, daß jeder Beobachter unbewußt beeinflußt wird durch das Geräusch, das bei jeder Betätigung des Hebels des anderen Beobachters entsteht, und aus diesem Grunde haben wir bei unseren Simultanzählungen die chronographische Registrierung bald verlassen und vorgezogen, still, jeder für sich zu zählen, während eine dritte Person die Zeitmarken markierte und nach jeder Halbminute die Zahlen aufschrieb.

Aus dem Gesagten geht klar hervor, daß man bei der Beurteilung der Koinzidenzen einen gewissen Spielraum zwischen den Marken der beiden Beobachter als noch zulässig anerkennen muß. Fast unbewußt wird man also dazu neigen, Marken, welche nahezu über-



einander liegen, als zeitlich koinzident (zum selben Teilchen gehörig) zu betrachten. Es wird also eine Tendenz bestehen, die Zahl C der Koinzidenzen zu überschätzen, und dies wird entsprechend der oben angeführten Formel zu einer Verkleinerung der Zahl N der Teilchen selbst führen.

Dieser Effekt muß um so deutlicher hervortreten, je größer die Zahl der Szintillationen pro Minute ist. Jedenfalls wird er bei einer minutlichen Teilchenzahl von 40 in den Versuchen von Geiger und Werner schon eine Rolle spielen.

Wie schon erwähnt, muß man erwarten, daß der Faktor λ bei jedem Beobachter sich zeitlich ändert, und zwar nicht notwendigerweise immer im gleichen Sinne. Angesichts dieser Tatsache ist es etwas überraschend, daß die genannten Autoren (l. c., S. 196) die Werte dieses Faktors für drei Beobachter auf drei Dezimalen angeben (0,884, 0,904, 0,917). Diese Zahlen wurden aus der Gesamtzahl der Szintillationen abgeleitet, die von jedem der drei Beobachter, paarweise arbeitend, in allen drei Kombinationen gezählt worden waren. Für die Beurteilung der zu erwartenden Genauigkeit bei der Bestimmung von N wäre es wichtiger gewesen, wenn man in der Publikation hätte ersehen können, wie jedes einzelne λ jedes Beobachters von Beobachtungsreihe zu Beobachtungsreihe sich verhält. Nachdem solche Änderungen notwendigerweise zu erwarten sind, glauben wir, daß die Heranziehung des dritten Beobachters (und die damit verbundene Einführung eines dritten λ) die Genauigkeit des Endresultats eher beeinträchtigt hat, d. h. sie wäre größer gewesen, wenn die gesamten Szintillationen (etwa 30000) von nur zwei Beobachtern registriert worden wären.

§ 4. Allgemeine Bemerkungen. Geiger und Werner (l. c., S. 202) bemerken zur Erklärung der Unstimmigkeit zwischen ihrem und unserem Endresultat: „Vielleicht hat die ungenügende Schärfe der Elektrometerausschläge[1]) dazu geführt, daß kleine durch sekundäre Einflüsse hervorgerufene Schwankungen als Strahlen mitgezählt wurden“. Wir müssen diese Vermutung als vollkommen unzutreffend entschieden zurückweisen.

Vor allem ist unser Endresultat nicht aus den photographischen Registrierungen, sondern aus zahlreichen subjektiven Zählreihen abgeleitet. Bei diesen war die mittlere Größe jedes durch ein α-Teilchen bewirkten Elektrometerausschlages 10 Skalenteile. Stöße von anderer

[1]) Vgl. die Photographie in Wien. Ber. **127** [2a], 463, 1918.



Größe kamen überhaupt nicht vor, abgesehen von gelegentlichen kleinen Schwingungen des Elektrometerfadens, welche vom Vorüberfahren von Lastwagen und dgl. herrührten und niemals größer als 0,5 Skalenteile waren. Wir haben bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen die photographische Methode weniger zuverlässig befunden als die subjektive Zählung und sie daher bei den definitiven Versuchen ganz verlassen

Dennoch glauben wir, daß bei Benutzung eines Einfadeninstruments von sehr kleiner Schwingungszeit die photographische Registrierung von etwa 40 Teilchen in der Minute in ganz tadelloser Weise durchführbar ist. Leider hatten wir kein derartiges Elektrometer zur Verfügung. Das von uns benutzte Elster-Geitelsche Einfadenelektrometer war zu träge; der Faden benötigte etwa 0,13 bis 0,2 sec zur Erreichung des vollen Ausschlages und etwa 1 sec zum Zurückkehren in die Nullage. Dies machte die Beurteilung rasch aufeinanderfolgender α-Teilchen schwierig: Wenn diese in einem Intervall von weniger als $^1/_5$ sec in den Zähler eintraten, wurden sie als Doppelausschlag registriert, aber wenn das zweite Teilchen eintraf, während der Faden gerade auf dem Rückwege zur Nullage war, wurde der ihm mitgeteilte Impuls teilweise aufgehoben durch die entgegenwirkende kinetische Energie des zurückschwingenden Fadens. In solchen Momenten mußten die Größen der photographisch registrierten Stöße verschieden ausfallen und manche α-Teilchen nur durch ganz kleine Ausbuchtungen auf dem bereits abgelenkten Fadenbild sich abbilden. Aber es ist vollkommen ungerechtfertigt, zu behaupten, daß solche Stöße durch sekundäre Ursachen hervorgerufen gewesen seien. Sie brachten eben nur eine gewisse Unsicherheit mit sich, und aus eben diesem Grunde wurde die photographische Methode nicht für unsere definitiven Versuche verwendet.

Angesichts des niedrigen Endwertes von Geiger und Werner ist es von Interesse, daran zu erinnern, daß wir (l. c., S. 467—468) bei Benutzung der photographischen Methode denselben niedrigen Wert ($3{,}4 . 10^{10}$) erhielten, wenn absichtlich alle (auch die Doppelstöße) Ausschläge als einfach gezählt wurden. Wenn dann nach der Marsden- und Barrattschen Formel die Korrektur für die rasch aufeinanderfolgenden Teilchen eingeführt wurde, resultierte ein Wert, der mindestens $3{,}6 . 10^{10}$ erreichte und wahrscheinlich nahe um $3{,}7 . 10^{10}$ liegt. Dieser indirekt aus den photographischen Registrierungen von uns abgeleitete Wert ist in bester Übereinstimmung mit dem aus den zahlreichen subjektiven Versuchsreihen sich ergebenden Endresultat ($Z = 3{,}72 . 10^{10}$).

Eine der genauesten Methoden zur theoretischen Berechnung der Zahl Z ist die Vergleichung der gesamten kinetischen Energie der α-Teilchen und der Rückstoßatome des Radiums mit der aus Präzisionsmessungen bekannten Wärmeentwicklung des Radiums. Nimmt man den Geigerschen Wert für die Geschwindigkeit der α-Teilchen des Radiums und den Hessschen Wert für die Wärmeentwicklung von Radium (ohne Zerfallsprodukte), so errechnet man für Z den Wert $3{,}83 . 10^{10}$. Dieser Wert ist um 3 Proz. höher als unser experimentell direkt erhaltene Wert, aber um mehr als 10 Proz. größer als Geigers und Werners Zahl. Die genannten Autoren schließen aus ihren Messungen, daß „kaum mehr ein Zweifel bestehen kann, daß bei der radioaktiven Umwandlung des Radiums außer der kinetischen Energie des α-Teilchens und des Rückstoßatoms weitere Energie als Folge der im Atomkern vor sich gehenden Umlagerung in Freiheit gesetzt wird“. Nachdem nun zwischen Ra und Ra D sechs solche Umwandlungen liegen, müßte man folgerichtig erwarten, daß $6 . 3 = 18$ cal pro Stunde dieser frei gewordenen Binnenenergie zuzuschreiben wären, und dies wären etwa 13 Proz. der Gesamtwärmeentwicklung von (Ra, Ra Em, Ra A bis Ra C). Dies ist wohl eine enorm hohe Ziffer, insbesondere, wenn man bedenkt, daß die β- und γ-Strahlen von (Ra B) und (Ra C) nur 3,4 bzw. 4,7 Proz. totaler Wärmeentwicklung von Radium samt seinen kurzlebigen Zerfallsprodukten beitragen.

Wir wollen hiermit die Möglichkeit des Freiwerdens solcher Binnenenergie beim radioaktiven Zerfall nicht leugnen, aber wir meinen, daß die zu erwartende Größenordnung eines solchen Effekts viel eher mit unseren als mit Geigers und Werners Resultaten in Einklang zu bringen ist.

Zusammenfassung.

Nach gewissenhafter Prüfung des gesamten vorliegenden Beobachtungsmaterials vertreten wir auch jetzt noch die Ansicht, daß der von uns im Jahre 1918 veröffentlichte Wert für die Zahl der von 1 g Radium sekundlich ausgesendeten α-Teilchen ($3{,}72 . 10^{10}$) sehr nahe dem richtigen Wert liegen muß, und wir setzen Gründe auseinander, welche dafür sprechen, daß der von Geiger und Werner kürzlich mittels der Szintillationsmethode erhaltene Wert ($3{,}4 . 10^{10}$) zu niedrig ist:

1. Es besteht die Möglichkeit, daß ein Bruchteil der Emanation durch anfängliche Okklusion im Platin nach dem Zuschmelzen und Wiederabkühlen des Präparats für die Zählung verloren geht.

2. Die Prüfung der Szintillationsfähigkeit der einzelnen Zinksulfidkristalle bietet keine Sicherheit, daß auch nach Vermischen mit einem Bindemittel diese Fähigkeit ungeändert erhalten bleibt.

3. Das von Geiger und Werner benutzte Verfahren zur Ermittlung der wahren Zahl der in einem Zeitintervall vorkommenden Szintillationen mittels Auszählung der Koinzidenzen kann zur Unterschätzung der wahren Zahl führen.

Der von den genannten Autoren gegen unsere Arbeit erhobene Einwand wird nach eingehender Begründung als gegenstandslos und nicht die definitiven Versuche betreffend zurückgewiesen.

Graz (Physikal. Institut d. Universität) und Sheffield (Physikal. Institut d. Universität), 2. April 1924.

Autorenregister.



-711

